

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

FERNANDA CAUDURO

**AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DE PROCEDIMENTOS DE LIXIVIAÇÃO DE RESÍDUOS**

Prof. Dr. Sebastião Roberto Soares

ORIENTADOR

Florianópolis, abril de 2003.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

FERNANDA CAUDURO

## **AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DE PROCEDIMENTOS DE LIXIVIAÇÃO DE RESÍDUOS**

Dissertação apresentada à Universidade  
Federal de Santa Catarina para obtenção do  
título de Mestre em Engenharia Ambiental

ORIENTADOR

Sebastião Roberto Soares

Florianópolis

2003.

# **AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DE PROCEDIMENTOS DE LIXIVIAÇÃO DE RESÍDUOS**

Fernanda Cauduro

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de

## **MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

na Área de Tecnologias de Saneamento Ambiental

Aprovado por:

---

Dr. Carlos Alberto Marques (Membro)

---

Dr. Nelson H. A. Camargo (Membro)

---

Dr. Sebastião Roberto Soares (Orientador)

---

Dr. Armando Borges de Castilhos Jr.  
(Coordenador)

FLORIANÓPOLIS, SC – BRASIL

ABRIL/2003

## **AGRADECIMENTOS**

Um trabalho técnico-científico é, cada vez mais, uma obra coletiva. Esta dissertação não seria possível sem o trabalho de colegas com os quais tive o privilégio de conviver.

À Deus, pela força suprema do seu poder em todos os momentos.

Ao CNPq pelo recurso financeiro e financiamento da pesquisa, que sem ele este trabalho não teria sido realizado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental e a Universidade Federal de Santa Catarina pela acolhida.

Ao professor Dr. Sebastião Roberto Soares pela competência e orientação deste trabalho.

Aos professores do Curso de Pós-Graduação, pelos conhecimentos transmitidos.

A toda minha família pelo carinho e em especial aos meus pais, que além de oportunidade, me deram incentivo e apoio, meus sinceros agradecimentos.

Ao Renato, pela paciência, carinho, dedicação e apoio, mesmo nas horas difíceis compreendeu e estimulou.

Aos colegas que compartilharam o tempo de estudo, sabendo cultivar amizade que o tempo amadureceu: Débora, Suzele, Flávia, Claudia, Samuel, Maria Cristina, Kelly, Elivete, Giancarlo, Karina, Maria Luisa, Carlos, Paulo, Gersina, Eduardo, Sibele, Patrícia, Ioana, Francine, Andreza e aos que por ventura esqueci, um grande abraço.

A Secretaria do PPGEA, em especial ao Maurício e a Taís, amigos, que sempre compreenderam e incentivaram, por esses anos de convívio.

A banca examinadora pelas sugestões e contribuição que dela virá.

A todos aqueles de que direta ou indiretamente participaram da realização deste trabalho, certamente foram importantes durante o trajeto percorrido.

"Uma mente que se abre para uma  
nova idéia jamais volta ao seu  
tamanho normal".

Albert Einstein

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>iii</b>
<b>LISTA DE QUADROS</b>	<b>v</b>
<b>LISTA DE EQUAÇÕES</b>	<b>vi</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b>	<b>vii</b>
<b>RESUMO</b>	<b>viii</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>ix</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1 Objetivos	2
1.2 Apresentação do Trabalho	3
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>4</b>
2.1 Definições	4
2.2 Generalidades sobre ensaios de lixiviação de resíduos	5
2.3 Lixiviabilidade	7
2.3.1 Medidas de Lixiviabilidade	7
2.3.2 Fatores que afetam a lixiviabilidade	8
2.4 Testes de Lixiviação	13
2.4.1 Mecanismos envolvidos na lixiviação	17
<b>3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>20</b>
3.1 Materiais Utilizados e Equipamentos	20
3.2 Preparação de Amostras	22
3.2.1 Amostra - Resíduo	22
3.2.2 Amostra - Branco	23
3.3 Ensaios de Solubilidade de Metais	24
3.4 Procedimentos de lixiviação	27
3.4.1 NBR 10.005/87 (Brasil)	27
3.4.2 TCLP (EUA)	31
3.4.3 AFNOR X31-210 (França)	35
3.4.4 ASTM D 6234/98 (EUA)	37

<b>3.5 Avaliação de Parâmetros Interferentes na Lixiviação</b>	<b>40</b>
3.5.1 Modo de agitação	40
3.5.2 Granulometria	41
3.5.3 Volume do lixiviante	41
3.5.4 Tempo	42
3.5.5 pH	43
3.5.6 Volume do frasco	45
<b>4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b>	<b>46</b>
4.1 Expressão dos resultados	46
4.2 Método de avaliação dos ensaios	47
4.3 Protocolos normatizados	48
4.4 Análise da influência dos parâmetros que interferem na lixiviação	52
4.4.1 Tempo	52
4.4.2 pH	53
4.4.3 Granulometria	55
4.4.4 Volume da Solução Lixiviante	56
4.4.5 Modo de Agitação	58
4.4.6 Tamanho do Frasco – Agitador Linear	59
<b>5 AVALIAÇÃO DA NBR 10.005</b>	<b>63</b>
5.1 Análise Comparativa De Procedimentos De Lixiviação	63
5.1.1 Objetivos dos protocolos	63
5.1.2 Parâmetros operacionais	65
5.2 Observações para a Norma Brasileira	67
<b>6 CONCLUSÃO GERAL E RECOMENDAÇÕES</b>	<b>76</b>
6.1 Conclusão geral	76
6.2 Recomendações	78
<b>7 BIBLIOGRAFIA</b>	<b>79</b>
7.1 Bibliografia Referenciada	79
7.2 Bibliografia Consultada	81

## **ANEXOS**

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1: Estrutura do Trabalho .....</i>	<i>3</i>
<i>Figura 2: Os diferentes tipos de agitação pelos testes oficiais em sistema fechado .....</i>	<i>9</i>
<i>Figura 3: Sistema Aberto - Percolação .....</i>	<i>10</i>
<i>Figura 4: Reagentes utilizados na pesquisa.....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 5: Espectrofotômetro de Absorção Atômica .....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 6: A amostra Resíduo.....</i>	<i>23</i>
<i>Figura 7: Amostra Branco.....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 8: Quantidade de Material Precipitado após a Filtração no Ensaio de Solubilidade .....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 9: Amostras Ensaçadas para Análise de Metais do Ensaio de Solubilidade.....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 10: Solubilidade dos Metais Utilizados nos Ensaios.....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 11: Solubilidade do hidróxido de metal como função do pH.....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 12: Esquema do Agitador jar-test.....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 13: Fluxograma de Extração – Procedimento NBR.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 14: Equipamento de Extração Jar-Test .....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 15: Esquema do Agitador Rotacional .....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 16: Fluxograma representando o procedimento de extração – Procedimento TCLP .....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 17: Equipamento e amostras no ensaio de extração TCLP .....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 18: Esquema do teste utilizando o agitador linear.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 19: Fluxograma rerepresentando o procedimento de extração AFNOR.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 20: Equipamento e Amostra na Agitação Alternado Linear.....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 21: Fluxograma representado o procedimento de extração ASTM. ....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 22: Monitoramento do pH durante o ensaio de lixiviação da NBR 10.005.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 23: Representação dos dados no gráfico Boxplot.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 24: Procedimentos de Lixiviação – Amostra Branco.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 25: Procedimento de lixiviação – Amostra Resíduo .....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 26: Procedimentos de Lixiviação – Amostra Resíduo.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 27: “Boxplot” Comparação entre normas .....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 28: Eficiência do Tempo de contato – Procedimento NBR.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 29: “Boxplot ” Comparação entre Tempos .....</i>	<i>53</i>



<i>Figura 30: Eficiência de Extração com Variação de pH - Procedimento NBR.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 31: “Boxplot ” Comparação entre pH .....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 32: Eficiência com Variação na Granulometria – Procedimento NBR 10005.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 33: “Boxplot” Comparação entre granulometria.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 34: Eficiência com Variação do Volume de Lixiviante – Procedimento NBR.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 35: “Boxplot” Comparação entre Volumes de Lixiviante .....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 36: Eficiência de Extração com Variação do Método de Agitação – Procedimento NBR 10005.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 37: “Boxplot” Comparação entre Modo de Agitação .....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 38: Extração com Variação do Tamanho do Frasco no Agitador Linear – Procedimento NBR .....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 39: “Boxplot” Comparação entre volume do frasco .....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 40: Fluxograma do procedimento de lixiviação proposto.....</i>	<i>74</i>

## LISTA DE QUADROS

<i>Quadro 1: Testes reconhecidos oficialmente por organismos oficiais – principais características (Adaptado de IMYIM (2000) e VERON (1986)).</i>	<i>14</i>
<i>Quadro 2: Equipamentos e Vidrarias</i>	<i>21</i>
<i>Quadro 3: Quantidade de metal puro utilizado no ensaio de solubilidade</i>	<i>24</i>
<i>Quadro 4: Concentrações no lixiviado NBR</i>	<i>31</i>
<i>Quadro 5: Concentrações no lixiviado - TCLP</i>	<i>34</i>
<i>Quadro 6: Concentrações no lixiviado - AFNOR</i>	<i>37</i>
<i>Quadro 7: Concentrações no lixiviado - ASTM</i>	<i>39</i>
<i>Quadro 8: Resumo das concentrações dos lixiviados encontrados na aplicação dos procedimentos</i>	<i>39</i>
<i>Quadro 9: Concentrações no lixiviado com a variação da agitação</i>	<i>40</i>
<i>Quadro 10: Concentrações encontradas no lixiviado com variação da granulometria</i>	<i>41</i>
<i>Quadro 11: Concentrações com variação do volume de lixiviado</i>	<i>42</i>
<i>Quadro 12: Concentrações com variação do tempo</i>	<i>42</i>
<i>Quadro 13: Concentrações com variação do pH</i>	<i>43</i>
<i>Quadro 14: Concentrações no lixiviado com variação do volume do frasco</i>	<i>45</i>
<i>Quadro 15: Resumo da avaliação dos parâmetros</i>	<i>61</i>
<i>Quadro 16: Comparação entre os objetivos das normas</i>	<i>64</i>
<i>Quadro 17: Comparação entre os parâmetros operacionais</i>	<i>65</i>
<i>Quadro 18: Comparação entre as características do resíduo e modo de contato</i>	<i>66</i>

## LISTA DE EQUAÇÕES

<i>Equação 1: Expressão para adição de água ao ensaio.....</i>	<i>28</i>
<i>Equação 2: Transformação de mg/l para mg/kg .....</i>	<i>46</i>
<i>Equação 3: Cálculo da Eficiência de Lixiviação.....</i>	<i>47</i>
<i>Equação 4: Equação do Desvio Padrão .....</i>	<i>48</i>
<i>Equação 5: Cálculo da porcentagem dos sólidos suspensos .....</i>	<i>69</i>
<i>Equação 6: Cálculo da massa do sólido .....</i>	<i>70</i>
<i>Equação 7: Cálculo da adição de água deionizada .....</i>	<i>71</i>
<i>Equação 8: Cálculo da média ponderada.....</i>	<i>72</i>
<i>Equação 9: Cálculo do potencial poluidor .....</i>	<i>72</i>

## LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas  
AFNOR – Association Française de Normalization  
ASTM – American Society from Testing and Materials  
ANS – Sociedade Nuclear Americana  
CEN – Comitê Técnico 292 de 1994  
EP - Extraction Procedure  
LS - Proporção de líquido para sólido  
MEP – Multiple Extraction Procedure  
NBR – Norma Brasileira Regulamentada  
TCLP - Toxicity Characteristic Leaching Procedure  
U. S. EPA – United States Environmental Protection Agency

## RESUMO

Uma preocupação importante com relação à estocagem ou emprego de resíduos se refere à migração de poluentes para o meio exterior ao qual são inseridos. Esta transferência pode se dar, sobretudo, por meio de um solvente através da matriz sólida fazendo com que determinadas composições químicas sejam dissolvidas e/ou carregadas de sua estrutura. A simulação laboratorial deste fenômeno pode ser feita através de ensaios de lixiviação que avaliam, portanto, sob condições de referência (físicoquímicas e biológicas), a potencialidade de liberação de poluentes.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho consistiu em primeiramente avaliar comparativamente o desempenho de diferentes protocolos de lixiviação no tocante a capacidade de solubilização de elementos específicos e a sua aplicabilidade. Visto a variabilidade dos resultados obtidos, estudou-se, na seqüência, a influência dos principais parâmetros de lixiviação. Finalmente, fez-se uma análise crítica da norma brasileira de lixiviação (NBR 10.005 da ABNT) à luz de objetivos, condições operacionais e resultados envolvidos.

Dentre vários ensaios de lixiviação, nesta pesquisa foram considerados a norma oficial brasileira, o procedimento francês (X31-210 da AFNOR), o protocolo da agência americana de proteção ambiental (EPA) e o ensaio recomendado pela sociedade americana de testes de materiais (ASTM).

Os resultados demonstram que o procedimento mais eficiente na solubilização de metais presentes em uma matriz sólida foi aquele proposto pela ASTM, seguido das normas EPA, ABNT e AFNOR. Por outro lado, a aplicação de diversos parâmetros envolvidos nas normas citadas à norma brasileira, determina, em termos de eficiência de lixiviação, as seguintes condições operacionais: volume de 1:20 litros, pH 5, granulometria 9,5mm, agitação rotacional e tempo de 24 horas.

**Palavras-chave:** lixiviação, resíduos sólidos, normatização.

## ABSTRACT

An important concern in relation to the stocking or employment waste refers to the migration of pollutants to the external environment of which they are inserted. This transfer may occur by means of a solvent through a solid matrix, leading some chemical compositions to be dissolved and/or scoured from their structure. The laboratory simulation of this phenomenon can be carried out through leaching tests which assess the potentiality of the release of pollutants under conditions of reference (physicochemical and biological).

At this context, the objective of this study firstly consisted of comparatively assessing the performance of different leaching protocols related to the capacity of solubility of specific elements and its applicability. Concerning the variability of the results obtained in this study, this researcher investigated the influence of the most important leaching parameters. Finally, a critical analysis of the Brazilian Code of leaching was done (NBR 10.005, ABNT) in the light of the objectives, the operational conditions, and the obtained results.

The procedures employed in the leaching tests of this study comprise the Brazilian Official Code, the French procedure (X31-210, AFNOR), the protocol of the American Agency of Environmental Protection, and the essay recommended by the American Society of Tests of Materials (ASTM).

The results reveal that the most efficient procedure related to the solubility of the existing metals in a solid matrix was the test proposed by ASTM, followed by the EPA, the ABNT, and the AFNOR. On the other hand, the employment of several parameters involved in the codes, such as the Brazilian Code, related to leaching efficiency determines the following operational conditions: (a) volume of 1:20 liters, (b) pH 5, (c) size of grain of 9.5 mm, (d) rotational agitation, and (e) operational time of 24 hours.

**Key words:** leaching, solid waste, standardization.

# 1 INTRODUÇÃO

Os procedimentos de eliminação de resíduos, em particular a estocagem em aterros sanitários de classe I e II, assim como a sua utilização em materiais, vem sofrendo no mundo, um incremento constante de rigor no controle de acesso de tais substâncias.

No tocante à estocagem, este cuidado está associado à conciliação de fatores ambientais e econômicos. O primeiro visa evitar a disposição de resíduos de classe I em aterros de classe II comprometendo as condições ambientais de contorno. De fato, os aterros de classe II não são seguros para o confinamento de resíduos de classe I; o fator econômico se refere ao alto custo de disposição de resíduos em aterros classe I, ou seja, como o grau de segurança de um aterro de classe I é maior que o de classe II, a utilização do primeiro passa a ter custo mais elevado. Em se tratando da utilização de resíduos como materiais, há necessidade de conhecimentos das respostas ambientais e estruturais desses à utilização preconizada.

Assim sendo, em ambos os casos, o encaminhamento adequado de resíduos deve passar por uma caracterização e classificação confiável, de resposta rápida e interpretação clara e sistemática. Este procedimento teria a função de controlar a qualidade dos materiais e conseqüentemente a qualidade ambiental. Entretanto, esta prática não é uma realidade brasileira. Os procedimentos da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) relativos a resíduos sólidos são adequações pouco atuais, de difícil interpretação, incompletos e apresentam falhas operacionais.

Dentre as caracterizações ambientais associadas aos resíduos sólidos, destaque deve ser dado à migração de poluentes para o meio. Este fenômeno pode se dar, entre outros, pela passagem de um fluido através ou em volta do sólido fazendo com que poluentes sejam dissolvidos ou carregados da superfície do material. Tal caracterização pode ser feita através de testes de lixiviação em laboratório que avalia o potencial de liberação (ou seja, por arraste, diluição ou dessorção) de componentes específicos sob condições de referência. As informações obtidas através dos ensaios de lixiviação podem ser usadas em modelos matemáticos de auxílio à prevenção de poluição, podendo assim submeter os resíduos a um pré-tratamento antes da destinação final. Hoje, a classificação dos resíduos é baseada normalmente na análise do comportamento destes em contato com um solvente.

Quando o uso de testes de lixiviação é exigido para investigar o comportamento de resíduos, o cenário precisa ser descrito convenientemente para facilitar a identificação dos mecanismos que sejam os prováveis controles da liberação de contaminantes. Isso facilitará a avaliação e interpretação dos resultados do teste. Neste campo, diversos estudos (IMYIM, 2000; BLANCHARD, 2000; VAN DER SLOOT e col., 1997) demonstraram que os principais fatores que afetam a lixiviabilidade são a alcalinidade do produto, a relação entre a superfície e o volume do resíduo, os caminhos de difusão e o solvente.

Entretanto, devido às diferenças substanciais entre vários protocolos de lixiviação, é imperativo que se conheça as suas particularidades para, sobretudo, avaliar as condições/objetivos de aplicação e os resultados fornecidos. Nesta linha, alguns trabalhos já foram realizados (OLIVEIRA, 2002, BAPTISTA, 2001; CHANG e *col.*, 2001; GOBBEY, 1992).

A contribuição deste estudo reside na avaliação dos parâmetros que afetam a extração de poluentes (representados por 5 metais: cromo, chumbo, níquel, zinco e cádmio), buscando ainda fornecer subsídios para o aprimoramento da norma da ABNT NBR 10.005 - Lixiviação de Resíduos.

Os elementos resumidamente apresentados justificam estudos e pesquisas visando o estabelecimento de procedimentos referenciais voltados à caracterização de resíduos sólidos. Os resultados obtidos despertam o interesse de órgãos governamentais ambientais, organizações de classe industrial que enfrentam dificuldades na orientação de produtores de resíduos industriais do ramo, além da ABNT que terá subsídios para revisão de suas normas.

Finalmente, esta linha de pesquisa faz parte das atividades do Laboratório de Resíduos Sólidos - LARESO, do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, da Universidade Federal de Santa Catarina, que desenvolve estudos de valorização & eliminação de resíduos, em particular associados a caracterização e a modelagem de sistemas.

## **1.1 Objetivos**

Os testes de lixiviação são, em muitos casos, a base par tomada de decisão sobre a classificação, verificação da eficiência de estabilização/solidificação e o impacto dos resíduos tratados ou não no meio ambiente.

O objetivo deste trabalho foi avaliar de forma comparativa testes de lixiviação de resíduos sólidos e contribuir para o aprimoramento do protocolo nacional, buscando melhorar sua eficiência, operacionalidade e interpretação.

Como objetivos específicos foram definidos:

1. Avaliar comparativamente diferentes normas de lixiviação de resíduos e as suas especificações;
2. Verificar a influência dos parâmetros que afetam a lixiviação;
3. Avaliar criticamente a norma brasileira, NBR 10005 - Lixiviação de resíduos;



## 1.2 Apresentação do Trabalho

Este trabalho foi dividido em 7 capítulos. Após a introdução, o capítulo 2 contém a fundamentação teórica que será importante para o entendimento do processo de lixiviação. Esse capítulo aborda o conceito de lixiviação, os tipos de ensaios mais conhecidos internacionalmente e os fatores que interferem nos ensaios de lixiviação.

O procedimento experimental é apresentado no Capítulo 3, descrevendo, materiais e procedimentos experimentais que foram adotados no trabalho. No capítulo seguinte, é feita a avaliação dos resultados obtidos segundo o procedimento experimental escolhido para a pesquisa. O capítulo 5 faz sugestões de algumas alterações no atual processo de lixiviação.

O capítulo 6 é dedicado às conclusões e a sugestões para trabalhos futuros.

O capítulo 7 apresenta as bibliografias referenciadas e consultadas para realização do trabalho.

A Figura 1 resume a estrutura do trabalho.

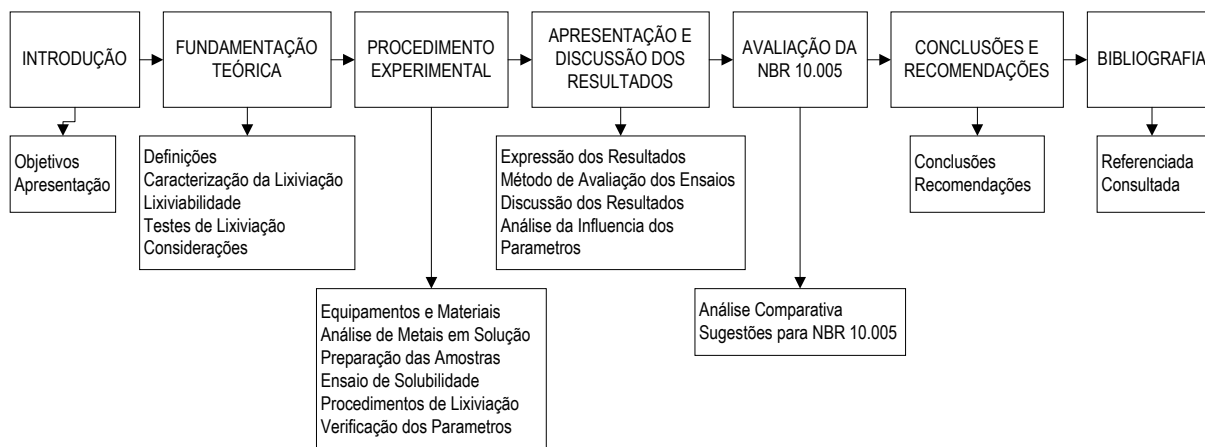


Figura 1: Estrutura do Trabalho

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo estão apresentados alguns conceitos relevantes para a fundamentação desta pesquisa, a definição de lixiviação, as medidas de lixiviabilidade e os fatores que afetam a lixiviação. Os tipos de lixiviação, assim como os principais testes de lixiviação, organismos que dispõem de procedimentos próprios e a classificação dos testes de lixiviação também serão abordados.

### 2.1 Definições

**Amostras:** porção de matéria utilizada para representar um resíduo.

**Arraste:** Operação de separação de um componente de uma mistura por meio de uma corrente de fluido que passa no interior da mistura.

**Conteúdo Total:** Quantidade total de um elemento/composição de referência que compõe uma amostra.

**Dessorsão:** Efeito de remoção de um material absorvido/adsorvido por um processo químico.

**Diluição:** Efeito de diminuir a concentração de uma substância mediante a adição de um solvente conveniente.

**Disponibilidade:** é a fração potencialmente mobilizável do conteúdo total de um constituinte sob condições de lixiviação específicas. Essas condições deverão fornecer uma estimativa de concentração máxima de substância que poderá ser relargada em longo prazo (KOSSON e col., 1997). A disponibilidade pode ser significativamente inferior ao conteúdo total ou sensivelmente igual a este conteúdo com relação a um constituinte.

**Extractibilidade:** Aptidão de um elemento se transferir em solução. Ela depende da solução de extração e das condições operatórias contínuas, da matriz de estudo do estado do elemento de dentro do solo.

**Lixiviabilidade:** é a capacidade de transferência dos contaminantes do resíduo para a solução lixivante.

**Lixiviação:** é a extração de matérias solúveis de um produto por meio de solvente adequado, ou ainda, extração pela via líquida de elemento ou de moléculas inorgânicas ou orgânicas contidas ou fixadas sobre uma matriz sólida, com os mecanismos químicos ou biológicos (ACADEMIE DES SCIENCES, 1998). Segundo a norma brasileira é a operação de separar certas substâncias contidas nos resíduos industriais, por meio de lavagem ou percolação.

**Mobilidade:** capacidade de migração de um elemento, dentro de um espaço, de passar de uma forma química a outra ou de mudança de fase (passagem da fase sólida para fase líquida, principalmente). Essa noção faz intervir o fator tempo sem o qualificar de maneira precisa. A noção de mobilidade é em função do tempo.

**Norma Técnica:** Norma é tudo o que se estabelece como base de medida para realização ou avaliação de algum modelo ou padrão. Segundo ABNT, norma é um documento técnico que estabelece as regras e características mínimas que determinado produto, serviço ou processo deve cumprir, permitindo uma perfeita ordenação e a globalização dessas atividades ou produtos.

**Resíduos:** São materiais decorrentes de atividades antrópicas, geradas como sobras de processos ou aqueles que não possam ser utilizados com a finalidade para os quais foram originalmente produzidos.

**Resíduos sólidos:** são resíduos oriundos de atividades cuja composição não permite que o líquido escoe livremente. No Brasil, os resíduos podem ser classificados quanto a sua periculosidade e origem: Resíduos Classe I - perigosos; Resíduos Classe II - não inertes e Resíduos Classe III - Inertes.

## ***2.2 Generalidades sobre ensaios de lixiviação de resíduos***

Quando um resíduo, tratado ou não, é posto em contato com um solvente, água por exemplo, parte de seus constituintes são dissolvidos. Este processo é chamado de lixiviação, o solvente é chamado de lixiviante e o produto resultante, de lixiviado. A capacidade do material de lixiviar é conhecida como lixiviabilidade.

Os testes de lixiviação desempenham um papel importante na caracterização de resíduos, particularmente em relação à avaliação de seus impactos ambientais reais e potenciais. Eles são utilizados para estimar a estabilidade química dos resíduos quando em contato com soluções aquosas, permitindo assim verificar o grau de mobilização ou de disponibilidade dos constituintes. Do mesmo modo, eles podem servir para modelar a migração de um contaminante de uma matriz sólida para o meio ambiente em condições reais. Neste caso, os dados poderão ser empregados em análises de risco em relação à destinação final e também para alternativas de transporte (NEDER, 1998).

POON e col. (1986) *citado por* CHAMIE (1994), recomendam, por exemplo, testes de lixiviação e medidas de permeabilidade das matrizes como parâmetro de avaliação da eficiência de processos de solidificação de resíduos em matrizes.

Assim sendo, estes ensaios são utilizados tanto para fins científicos, quando se pretende determinar o comportamento de uma substância em face de fenômenos físico-químicos que ocorrem durante uma percolação, como para caracterizar a periculosidade de um resíduo. Neste caso, o teste de lixiviação pode ser empregado na

classificação de resíduos sólidos desde que os mesmos não estejam perfeitamente caracterizados como resíduos perigosos, segundo as normas adotadas.

Genericamente, estes ensaios procuram simular em laboratório os fenômenos de arraste, diluição e de dessorção que ocorrem pela passagem de água através de um resíduo, quando disposto no meio ambiente. Tal ensaio pode simular parcialmente vários anos do fenômeno natural de lixiviação (ARROIO, 1984). Além do mais os ensaios de lixiviação são necessários pela insuficiência atual de teorias sobre o contato de um resíduo com um solvente e sobre a análise físico-químico da solução obtida após a filtração. Entretanto, apesar das diversas técnicas de ensaio de lixiviação disponíveis nenhuma delas é capaz de reproduzir, isoladamente, todas as condições variáveis que se observam na natureza (ROCCA, 1993).

A partir das considerações anteriores, os ensaios podem ser, portanto, realizados com os seguintes objetivos específicos :

- avaliação de risco relacionada a uma dada situação (classificação de resíduo, local do aterro);
- decisão pela administração, ou pelo operador, da admissibilidade em aterro de um dado resíduo;
- controle de qualidade e de conformidade de resíduos para uma determinada destinação;
- otimização das condições de exploração em tocante, por exemplo, das misturas a fazer ou não.

Qualquer que seja o objetivo estabelecido, a realização de um ensaio de lixiviação deveria permitir, segundo VERON (1986), a obtenção das seguintes informações:

- Identificação de poluentes lixiviáveis;
- Concentração máxima de cada elemento poluente no lixiviado, o que corresponde a quantidade potencialmente mobilizável no resíduo;
- Identificação dos fatores que controlam esta concentração (cinética, evolução biológica);
- Evolução da composição do lixiviado ao longo do tempo sob efeito conjugado da atenuação de processos físico-químicos e da evolução biológica do resíduo podendo provocar novas reações.

As condições nas quais os testes de lixiviação são executados são determinadas procurando atender os objetivos especificados. Operacionalmente, os modos gerais de contato especificam uma relação ideal que será estabelecida entre a natureza da solução de lixiviação, a relação massa líquida/ amostra sólida, contato resíduo/solução, frequência de agitação e temperatura.

## **2.3 Lixiviabilidade**

A lixiviabilidade é normalmente avaliada em função da concentração das composições químicas encontradas no lixiviado. Na avaliação da lixiviabilidade do material, faz-se uma comparação entre a concentração do contaminante no lixiviado e no resíduo bruto. Tais valores indicam a porção de resíduos liberados para o meio (disponibilidade). Se o tempo de duração do ensaio é conhecido, então é possível determinar-se a taxa de lixiviação do resíduo. O ensaio de lixiviação sofre interferência da temperatura, do tipo de lixiviante, da relação do resíduo/lixiviante, do número de extrações, da superfície específica e do grau de agitação utilizado no ensaio (CHAMIE, 1994). Assim, a lixiviabilidade depende das propriedades físicas e químicas, tanto do resíduo como do lixiviante.

Se as condições de teste podem ser expressas em termos de um número relacionado ao tempo, como anos equivalentes de exposição de um dado material à chuvas, então se pode especificar a lixiviabilidade de um material como um termo de avaliação verdadeiro da quantidade de constituintes liberados por ano ou sua percentagem do conteúdo original. Multiplicando a concentração dos constituintes perigosos no resíduo original pela quantidade total do resíduo, determina-se a quantidade total a cerca de um constituinte e então o potencial do perigo apresentado para aquela quantidade de resíduo. Dessa forma, se os constituintes perigosos lixiviam com o tempo, o potencial perigoso dos resíduos gradualmente diminui.

### **2.3.1 Medidas de Lixiviabilidade**

A lixiviação é um fenômeno que descreve a taxa que os constituintes perigosos ou indesejáveis são removidos de um resíduo por um fluxo de água. Todavia, esta taxa é usualmente medida e expressa em termos da concentração de um ou mais constituintes no lixiviado. Esta concentração determina o efeito do constituinte na vida dos organismos vivos, especialmente dos seres humanos, embora ela não prediga o efeito cumulativo provocado por uma exposição em um longo intervalo de tempo. A concentração é a base primária dos padrões de qualidade de água, especialmente os padrões de água potável e estes são, normalmente, a base dos padrões de lixiviação (CHAMIE, 1994). Por outro lado, como será visto em 4.1, a maneira ideal de representar a lixiviação seria pela avaliação da quantidade máxima de cada espécie poluente lixiviável a partir de uma quantidade de resíduo, a fim de raciocinar em termos de massa potencial liberável (massa de poluente/massa de resíduo).

### **2.3.2 Fatores que afetam a lixiviabilidade**

Vários fatores influenciam a velocidade e nível de lixiviação de elementos contidos em uma matriz sólida. Estes fatores podem ser agrupados em fatores físicos, químicos e biológicos. Estes últimos, entretanto dependem em geral dos demais fatores, em particular pH, geração de matéria orgânica ou desenvolvimento de condições redutoras.

#### **Fatores Físicos**

Os fatores que influenciam a lixiviação se relacionam fortemente com as condições de contato entre o líquido e o material sólido: propriedades do sólido, agitação, temperatura, tempo de contato.

#### **Granulometria da amostra**

O tamanho da partícula condiciona a superfície do material exposta à lixiviação. A proporção da área da superfície pelo volume, o tamanho médio da partícula e estrutura interna do poro no material, controlam a área da superfície onde a dissolução de sólido para líquido ocorre. Áreas com superfícies maiores por massa ou volume facilitam a dissolução (VAN DER SLOOT e col., 1997).

Conforme OHLWEILER, 1985, o tamanho da partícula do sólido pouco solúvel em equilíbrio com o soluto dissolvido afeta a solubilidade e a constante do produto de solubilidade. Em geral, a solubilidade aumenta apreciavelmente quando o tamanho das partículas é menor que 1 a 2  $\mu\text{m}$ : o efeito torna-se praticamente negligenciável quando o tamanho das partículas é maior do que 10  $\mu\text{m}$ . Quando o tamanho da partícula é suficientemente pequeno, a área superficial por molécula torna-se bastante grande para que a energia superficial deva ser levada em conta na descrição do equilíbrio.

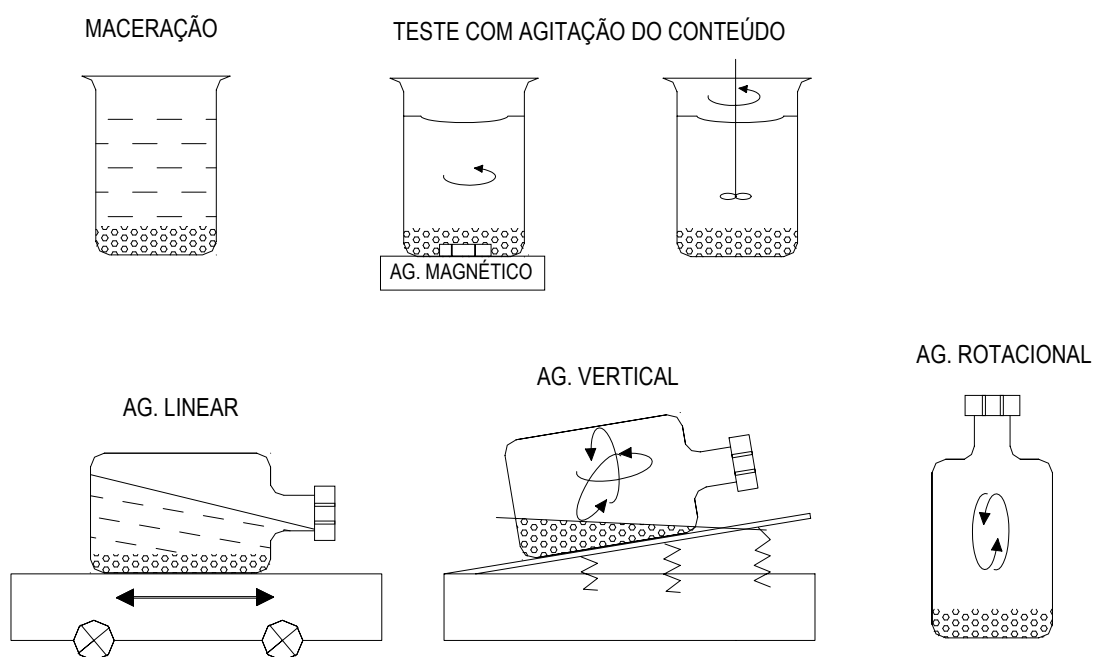
Em princípio, a solubilidade é mínima para uma solução em equilíbrio com a superfície plana do sólido: esta seria a solubilidade normal, em distinção à solubilidade própria das pequenas partículas. Os cristais muito pequenos são mais solúveis do que os grandes cristais em virtude da maior energia livre daqueles. Uma molécula situada em uma superfície decididamente convexa é menos completamente rodeada por suas moléculas vizinhas do que uma outra situada sobre uma superfície plana, por isso, uma molécula situada em uma superfície convexa acha-se sujeita a forças atrativas mais fracas e pode mais facilmente passar para a solução (OHLWEILER, 1985).

#### **Agitação**

Em um teste dinâmico de lixiviação, o fluxo de um líquido passado pela partícula é função da energia aplicada ao sistema e da quantidade de fluido cisalhado entre as porções adjacentes de água. Sistemas agitados onde as

partículas permanecem em suspensão e não se sedimentam geralmente resultam em vários graus de mistura e transferência de massa (VAN DER SLOOT e col., 1997).

O método de agitação pode interferir no sistema alterando os resultados do lixiviado. A maceração é um meio estático, onde não há agitação entre o meio lixiviante e a amostra. Este tipo de ensaio é mais comumente utilizado quando se quer saber a solubilidade da amostra em meio aquoso. Já os ensaios com agitação do conteúdo, exigem que seja agitado o meio lixiviante, deixando a amostra sem agitação, fazendo com que haja somente circulação do lixiviante por meio ou envolta da amostra. Os demais modos de agitação (linear, vertical ou rotacional) produzem uma grande agitação entre a amostra e o lixiviante. A percolação é onde se passa, através de uma carga hidráulica, um volume de lixiviante sob condições de referência. A Figura 2 mostra os diferentes tipos de agitação em sistema fechado e a Figura 3 apresenta o sistema aberto.



Fonte: adaptado de VERON, 1986

*Figura 2: Os diferentes tipos de agitação pelos testes oficiais em sistema fechado*

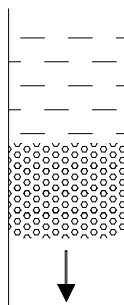


Figura 3: Sistema Aberto - Percolação

### Temperatura

A temperatura é uma propriedade intrínseca de um sistema e afeta a solubilidade e a taxa de reações dos constituintes envolvidos. Ela varia com o clima, com a profundidade, com a localização e com as reações químicas que possam ocorrer em um cenário de disposição. Todas estas condições seriam difíceis de serem simuladas e não são bem conhecidas, *a priori*, na maioria dos casos.

Segundo OHLWEILER, 1985, o efeito da temperatura sobre a solubilidade dos sólidos depende do efeito térmico observado no processo da dissolução. A dissolução na maioria dos sólidos ocorre com a absorção de calor. De fato, a solubilidade dos eletrólitos pouco solúveis, em geral aumenta com a elevação da temperatura, correspondentemente, os respectivos valores do produto de solubilidade termodinâmico costumam ser maiores para temperaturas mais altas.

Testes de lixiviação são geralmente realizados na temperatura ambiente. Em alguns testes são aplicadas temperaturas elevadas para fazer a transição para condições práticas mais difíceis. É importante notar que a temperatura sob condições de campo pode ser em média mais baixa do que durante as condições de teste. Desde que a solubilidade e a difusão em particular sejam sensíveis à temperatura, esse fator necessita ser levado em conta quando se realizam testes no frio ou em condições de clima quente e na tradução dos resultados na prática.

### Tempo de Contato

É definido como o tempo no qual o lixiviante fica em contato com o resíduo e deve ser tal que as concentrações máximas dos elementos contaminantes possam ser obtidas acima ou bem próximo do equilíbrio químico entre o lixiviante e o resíduo.



O objetivo principal ao desenvolver um método de lixiviação é estabelecer tempos ou períodos de extração exeqüíveis, ou seja, que possibilitem a realização de testes em laboratório e que os resultados possam de alguma maneira representar uma situação de referência.

Este fator é muito importante para atingir ou aproximar ao equilíbrio químico entre o lixivante e o resíduo. Pesquisas têm sido feitas para estudar formas de reduzir o tempo de contato que varia de teste para teste, sendo o mais comum o período de 24 horas e há outros que descrevem períodos de 18 horas para obtenção do lixiviado pronto para análise.

### **Fatores químicos**

Os fatores químicos que influenciam a lixiviação se relacionam com os processos fundamentais controlando a solubilidade dos sólidos, tais como:

- A influência do pH no controle da solubilidade de fases químicas específicas,
- A influência de agentes complexantes solúveis orgânicos e inorgânicos movendo constituintes outrora insolúveis,
- O papel do potencial de oxidação-redução na solubilidade de constituinte mutante,
- Processos de reprecipitação ou sorção onde constituintes dissolvidos inicialmente retornam para a fase sólida.

Muitas das reações de dissolução química que acontecem em sólidos são relativamente rápidas. Isso permite o uso do equilíbrio baseado em reações e constantes de reação de equilíbrio para descrever o sistema de lixiviação. Algumas das reações são relativamente lentas. Exemplos incluem algumas reações de sorção e remineralização. Cinéticas de reação são geralmente descritas como uma taxa de um sólido em solução dissolvendo-se lentamente, que é uma função de parâmetros do sistema como temperatura, pH e estequiometria da reação. Outro tipo de mudança que é dinâmica ao invés de cinética é relacionado a mudanças no pH e redox (óxido redução) durante o experimento. Tais mudanças podem levar a um ajuste momentâneo do equilíbrio de lixiviação, de modo que a cinética não é realmente um problema. Entretanto essas mudanças podem afetar a liberação dos constituintes (VAN DER SLOOT e col., 1997).

### **pH na dissolução**

A reprecipitação e sorção são em grande parte uma função do pH. Isso leva a conclusão de que a liberação como uma função do pH é uma característica muito comum da lixiviação com a qual muitos aspectos podem ser

correlacionados. Muitos metais exibem um aumento marcante na solubilidade em valores altos e baixos de pH, por exemplo, chumbo e zinco. O pH inicial do lixiviante e o pH de equilíbrio podem divergir bastante, particularmente se a proporção de líquido - sólido (LS) ou a proporção da massa do material seco sendo lixiviado para massa do lixiviante é baixa e a fase sólida domina o sistema. (VAN DER SLOOT e colaboradores, 1997).

Em termos de controle de pH a distinção precisa ser feita entre os sistemas fechados e abertos para a atmosfera. No último caso, o pH pode ser fortemente afetado pela subida de CO<sub>2</sub> do ar. O grau de umidade é importante para a taxa de carbonatação. Poros parcialmente preenchidos levam a uma carbonatação rápida devido à difusão 10 mil vezes mais rápida do dióxido de carbono no ar do que na água. A capacidade de neutralização do ácido do material sob estudo é um parâmetro crucial nesse contexto já que dita quanto tempo o material alcalino pode manter propriedades alcalinas (VAN DER SLOOT e colaboradores, 1997).

O nível e controle de pH são fatores extremamente importantes na avaliação da lixiviabilidade, especialmente para os metais. Em alguns métodos são previstos os usos de mais de uma solução lixiviante para ajustamento das condições ideais para extração dos constituintes. Isto ocorre principalmente quando o resíduo possui uma alcalinidade intrínseca que precisa ser corrigida.

Em muitos testes de lixiviação o pH não é controlado e, portanto é ditado pelo material submetido a testes.

### **Proporção líquido sólido (L/S)**

É compreensível que nenhuma razão lixiviante/resíduo pode ser adotada para representar as condições reais de lixiviação no meio ambiente durante um longo período de tempo. Esta razão pode ser simulada para cenários específicos. Quase sempre a razão real é baixa e para permitir simular as piores condições de exposição dos resíduos, são adotadas razões elevadas entre o lixiviante e o resíduo. Essas considerações práticas incluem o fato de que o líquido pode ser mais facilmente separado do sólido em L/S alta e é mais fácil obter uma quantidade suficiente de líquido para a análise.

Outro fator a considerar reside na diluição dos elementos quando o resultado é expresso em mg/l de solução. Esta influência deixa de existir se o resultado da lixiviação for expresso em mg/kg de resíduo (ver Capítulo 4 item 4.1).

### **Natureza do Lixiviante**

O ideal seria adotar um lixiviante igual aquele que estaria em contato com o resíduo no meio ambiente. Contudo, esta condição é impossível de reproduzir em testes de lixiviação práticos. O pH do solvente de lixiviação, o potencial de oxi-redução e freqüentemente toda a composição muda com o tempo.

A qualidade do lixiviante altera as condições do procedimento de lixiviação, produzindo resultados variados para soluções padrões diferentes. Se o lixiviante possui qualidade alcalina, provavelmente será extraído produtos não liberados se o lixiviante for ácido.

Além dos fatores físicos e químicos, outros fatores interferem no procedimento de lixiviação, como: o número de extrações utilizado e o método analítico.

### **Número de extrações**

Em muitos testes como o MEP (procedimento múltiplo de extração), o resíduo é extraído com sucessivas bateladas (porções) de lixiviante. Este procedimento é usado porque ele avalia, nas condições adotadas, o limite potencial de lixiviação das composições químicas. Neste teste há um contínuo contato de lixiviantes puros com os resíduos (CONNER, 1990).

Em um teste de lixiviação de múltiplos lotes o procedimento é repetido várias vezes, usando normalmente lixiviante novo de cada vez. Em poucas variantes a fase sólida é renovada.

Em teste de lixiviação de lote único o procedimento é feito uma vez em uma proporção especificada L/S. Se as amostras de lixívia são removidas e analisadas em diferentes intervalos de tempo durante um teste de lixiviação de uma amostra única, os resultados podem fornecer uma indicação do tempo de contato necessário para obter condições semelhantes de equilíbrio.

### **Análise**

Laboratórios experimentados na área de análise de água, mas com pouca experiência na análise de resíduos perigosos, freqüentemente têm dificuldades na análise química do lixiviado. Efeitos de matriz e interferências provocados pela alta força iônica do lixiviado são muito freqüentes nestas análises. Os atuais níveis de exigência em muitos países se encontram na ordem de microgramas por litros (partes por bilhão) ou até menor, o que leva ao uso de equipamentos cada vez mais sofisticados e sensíveis. Esta sensibilidade exige um rigoroso controle nos processos de análises que permitam uma grande precisão e reprodutibilidade dos resultados.

## **2.4 Testes de Lixiviação**

Como já foi dito, os testes de lixiviação/extração são empregados para simular cenários de campo ou para avaliar as propriedades específicas de um material, como a liberação de constituintes. Os resultados podem ser relevantes para a classificação de resíduos ou a avaliação de contaminação ou derramamento.

A bibliografia faz menção a vários tipos de ensaios de lixiviação. Muitos testes são uma variação do mesmo princípio básico com pequenas modificações em condições específicas de operação. VERON já em 1986 listou

os principais testes de lixiviação reconhecidos por organismos oficiais, e uma dezena de outros descritos pela literatura técnica internacional. YMYIM (2000) apresenta uma lista ainda mais abrangente.

O quadro 1 lista os testes reconhecidos oficialmente e apresenta as principais características. Dentre os testes oficiais listados, somente o teste de lixiviação padrão (SVA standard leaching test) dos Países Baixos menciona a utilização eventual de um percolado sintético.

*Quadro 1: Testes reconhecidos oficialmente por organismos oficiais – principais características (Adaptado de IMYIM (2000) e VERON (1986)).*

	<b>País</b>	<b>Teste de Lixiviação</b>	<b>Princípio de Funcionamento</b>
1		IUCS (I.U. Conversion de Systems)	Agitação oscilante de 60 a 70 min, 500g, , água deionizada, 48h, 5 extrações sucessivas
2		Versão IUCS SLT (percolado sintético)	Ag. Circular, 40-120g, 24h
3		Teste AEIA Agencia Internacional de Energia Atômica	Sem agitação, não especifica massa, V/S=10cm, duração indefinida
4		Teste ELUTRIATION*, US Army	Ag. Manual, 200g, água deionizada, 200g/l, 30min
5	Alemanha	DIN 31414 S4	Teste de equilíbrio de batelada L/S=10 Lixivante: água desmineralizada
6	Brasil	NBR 10.005	Água deionizada, L/S 16:1, agitação com pás giratórias, 24 h, pH 5
7	Japão	Teste Oficial Japonês (lei de 17.2.1973)	Agitação contínua, 50g, granulometria entre 0,5-5mm, água+HCl, 100g/L, 6h de agitação
8	Europa e França	Capacidade de Neutralização Ácido/Base N 148	Teste de batelada dinâmico L/S=10 Lixivante: água desmineralizada com adição de ácido ou base
9	Europa e França	Teste Compliance Monolítico	Teste de Tanque Dinâmico, 25h com 3 renovações, Lixivante: água desmineralizada
10	Europa e França	Teste Compliance granular	Teste de equilíbrio de batelada L/S=2 a 10 Lixivante: água desmineralizada
11	França	X 31-210 Essay lixiviation	Água deionizada, agitação contínua a movimento alternativo, granulometria 4mm.
12	França	CAED: Capacidade de Absorção Dinâmica em água	Teste de equilíbrio de batelada L/S=10 Lixivante: água desmineralizada
13	França	X 31 211	Teste de equilíbrio de batelada L/S=10 Lixivante: água desmineralizada

Continuação do quadro 1

14	França	X 30 410	Teste de equilíbrio de batelada L/S=10 Lixivante: água desmineralizada
15	França	Teste de Simulação de poro de água	Teste de equilíbrio de batelada L/S=0.1 a 10 Lixivante: água desmineralizada
16	França	Teste de Sensibilidade em contexto químico	Teste de equilíbrio de batelada L/S=10 Lixivante: pH 12.3
17	França	Teste de comportamento da lixiviação sobre euprouvettes monolíticos	Teste de equilíbrio de batelada L/S=10, 56 dias, 11 renovações, Lixivante: água desmineralizada
18	Estados Unidos e Canadá	Capacidade de Neutralização	Mistura de amostra com quantidade crescente de ácido
19	Estados Unidos e Canadá	TCLP modificado	Teste de Batelada 18h L/S=20 Lixivante: ácido acético pH 3 ou solução padrão de acetado pH 5
20	Estados Unidos e Canadá	ANSI/ANS 16.1	Teste Dinâmico de Batelada V/S = 10 cm, 90 dias, 11 renovações Lixivante: água destilada
21	Estados Unidos	TCLP	Teste de Batelada 18h L/S=20 Lixivante: ácido acético pH 3 ou padrão de acetado pH 5
22	Estados Unidos	MEP Procedimento de Extração Múltiplo	9 extrações L/S = 20, 24 horas por extrações
23	Estados Unidos	SET Extração Sequencial	15 extrações para 0,04M de ácido acético L/S=50 24h por extração
24	Estados Unidos	SCE Extração Química Sequencial	5 extrações com soluções de diferentes concentrações de ácido L/S= 16-40, 2-24h/extração
25	Estados Unidos	Procedimento US EPA nº 43 FR 58956	Agitação mecânica com pás giratórias, velocidade imprecisa, 100g, , água deionizada + ac. Acético, 24h
26	Estados Unidos	Teste ASTM (método A)	Movimento alternativo, 350g, 48h
27	Estados Unidos	Teste ASTM D 6234	Agitação rotacional, 18h de extração, 100g de amostra, 2L de solução lixivante
28	Estados Unidos	Minnesota Pollution Control Agency	Agitação 60s, 24h repouso, agitação 60s, 12,5g, água deionizada + tampão acético pH4,5,
29	Países-baixos e Estados Unidos	Teste de Lixiviação Granular Compactado	Teste dinâmico em Tanque L/S não fixada 64 dias 8 renovações Lixivante: água desmineralizada
30	Países-baixos	teste estático Redox	Teste de equilíbrio de batelada com controle do potencial de redução hidrogeniônico do meio
31	Países-baixos	Teste de Avaliação NEN 7341	Teste de equilíbrio de batelada L/S=20-100 Lixivante: água desmineralizada a pH 4 e 7 controlado
32	Países-baixos	Teste de Lixiviação em Tanque	Teste de tanque dinâmico, 64 dias, 8 renovações

Continuação do quadro 1

33	Países-baixos	Teste a pH estático	teste dinâmico de batelada L/S <sub>inicial</sub> =5 Lixiviante: água desmineralizada com adição de ácido ou base
34	Países-baixos	Teste de Coluna NEN 7343	Teste de percolação dinâmica L/S=0.1 a 10 Lixiviante água desmineralizada acidificada a pH 4
35	Países-baixos	Teste de Cascata NEN 7349	Teste dinâmico de batelada L/S=20 5 etapas, 5 dias Lixiviante: pH=2
36	Países baixos	SVA standard leaching test	Ag. por vibração, 100g, água deionizada ou percolado sintético, 8h
37	Suíça	TVA Eluattest	Teste de equilíbrio de batelada L/S10 Lixiviante água desmineralizada borbulhada em CO <sub>2</sub> pH 5-6 controlado
38	Reino Unido	WRU Teste de Lixiviação	Teste de equilíbrio de batelada, L/S variável Lixiviante: água desmineralizada, pH mantido por ácido
39	Norte da Europa	Procedimento Nordtest	Teste de equilíbrio de Batelada L/S=2-10-50 Lixiviante: água desmineralizada pH 4 por ácido nítrico

Fonte: Adaptado de IMYIM (2000) e VERON (1986)

Cada um dos procedimentos para caracterizar materiais se refere a certos aspectos da lixiviação. Aparece a questão de qual teste é adequado para quais propósitos. A esse respeito é importante diferenciar entre requisitos reguladores, critérios específicos de qualidade, avaliação de impacto, avaliação científica da lixiviação e ferramentas para uso diário.

Para propósitos reguladores, a proteção do ambiente é a preocupação principal. Isso exige uma avaliação de impacto ambiental potencial em curto e longo prazo. Esta avaliação se daria, principalmente, em função dos limites de liberação de elementos aceitáveis pelo meio.

Todos os testes existentes podem ser classificados em três categorias conforme os objetivos:

- A. Testes de Caracterização de base: tem por objetivo a obtenção de informações sobre comportamento da lixiviação a curto e longo prazo e sobre as características dos materiais. São considerados a relação líquido/sólido, parâmetros físicos, duração de vida dos materiais, a composição química do lixiviante e os fatores que controlam a lixiviabilidade, como o pH, potencial redox e complexação.
- B. Testes de Conformidade: utilizados para determinar se os resíduos se adequam a valores de referência;
- C. Testes de Verificação "in situ": visam confirmar rapidamente que os comportamentos dos resíduos sobre o solo assemelham-se àqueles dos testes de conformidade.

No que concerne o teste de conformidade, destinado a verificar a performance do procedimento de tratamento de forma que, para poder julgar a aceitação pela ligação a um cenário de estocagem/utilização, ele deve ser simples e curto.

Os estudos científicos têm como objetivo: a modelagem e a previsão da liberação em longo prazo. Ambos dependem de conhecimento sobre os fenômenos físicos determinantes da liberação em condições específicas. Esse tipo de teste deve ser utilizado a fim de melhor compreender os processos de liberação que são afetados por diferentes parâmetros (IMYIM, 2000).

### **2.4.1 Mecanismos envolvidos na lixiviação**

Os principais mecanismos conhecidos que podem causar lixiviação dos constituintes de um resíduo são (CONNER, 1990; MEANS e col, 1995):

- Solubilização;
- Transporte do resíduo através do sólido por difusão molecular;
- Transporte de resíduo através da camada lixiviada;
- Transporte do resíduo através da camada de contorno entre o resíduo e o lixiviante;
- Reações químicas que podem ocorrer entre o resíduo e o lixiviante.

Em um teste de lixiviação que utiliza um sólido finamente dividido e uma agitação rápida do lixiviante, o tempo necessário para que as concentrações dos constituintes estejam em equilíbrio é de 18 a 24 horas (CONNER, 1990).

### **Classificação dos testes de lixiviação**

Segundo LEWIN e col. (1994) existem duas grandes categorias de testes de lixiviação:

#### **Testes de lixiviação de extração**

No teste de lixiviação de extração, o lixiviante não é renovado. Durante o teste de lixiviação a solução lixiviante está em contato com o material por um período de tempo específico. O lixiviado é separado da amostra e analisado no final (procedimento normal) ou durante o ensaio, para monitoração da concentração dos contaminantes.

Estes testes podem ser divididos em quatro categorias, conforme cenários naturais possíveis:

- Testes de lixiviação com agitação: desenvolvidos para atingir rapidamente as condições de equilíbrio. Medem principalmente as propriedades químicas do sistema;
- Testes de lixiviação sem agitação: fornecem dados sobre mecanismos físicos limitantes da taxa no processo de lixiviação de amostras monolíticas. Estes testes são muito aplicados aos rejeitos radioativos;
- Testes de lixiviação em sequência química: uma bateria de teste de lixiviação com agitação são executados através de aumentos progressivos de soluções lixivantes agressivas. As frações resultantes não são bem definidas em termos da especiação química e não fornecem dados quantitativos portanto, não podem ser aplicados às condições de campo;
- Testes com concentrações crescentes: amostras de material *in natura* são colocadas repetidamente em contato com o mesmo lixiviado em baixas razões cumulativas líquido/sólido.

### **Testes de lixiviação com troca do lixivante**

Durante o teste, o lixivante é continuamente ou intermitentemente renovado para manter o processo de lixiviação. Os testes contínuos podem ser conduzidos em períodos de extração alterados com períodos secos para estudos dos efeitos de desidratação ou condições constantes de fluidez. Estes testes fornecem informações a respeito da cinética da mobilidade dos contaminantes auxiliando na investigação de mecanismos mais complexos de lixiviação. As categorias de testes são:

- Testes em série: o lixiviado é removido e novo lixivante é colocado em períodos desejáveis de extração. Um perfil de extração pode ser estabelecido através de resultados obtidos para inferir a liberação ao longo do tempo dos constituintes perigosos. O procedimento de agitação é utilizado durante o teste;
- Testes onde o lixivante flui ao redor do resíduo: o lixivante flui continuamente através de amostras monolíticas por tempo determinado. Esse lixivante é renovado periodicamente e são coletadas amostras dos lixiviados para análises das concentrações dos contaminantes de interesse. Os métodos disponíveis foram desenvolvidos pela indústria nuclear para rejeitos radioativos;
- Testes onde o lixivante flui através do resíduo: o lixivante é passado continuamente ou intermitentemente pelo meio de um cilindro aberto contendo o material solidificado por várias semanas, ou mesmo anos. Embora estudos tenham sido publicados, eles não são considerados adequados para fins de regulamentos pois não oferecem reprodutibilidade de resultados e são de longa duração.
- Testes Soxhlet: equipamentos tipo Soxhlet são usados para ferver, condensar e recircular o lixiviado repetidamente por meio ou ao redor do material. Estes testes fornecem dados sobre a máxima



quantidade de um contaminante que pode ser removida sob condições severas e 3 ou 4 dias. Os testes Soxhlet são aplicados aos rejeitos radioativos assim como para extração por solvente orgânicos oriundos de solos.

\*\*\*\*\*

A fundamentação teórica foi importante para embasamento sobre lixiviação, testes de lixiviação e os fatores que interferem neste processo.

No que se refere aos procedimentos de lixiviação foi verificado que há uma grande quantidade de testes de lixiviação, cada um elaborado para uma finalidade específica.

Verificou-se que há vários fatores que interferem no ensaio de lixiviação e que muitas vezes, se não forem monitorados, podem alterar completamente o resultado.

Por esta razão, no próximo capítulo serão aplicados diferentes protocolos experimentais sobre um mesmo resíduo de forma a avaliar, primeiramente, a eficiência (% de solubilização) destes ensaios. Na sequência, se buscará avaliar a influência específica fatores intervenientes na lixiviação. O Objetivo final das etapas será subsidiar melhorias na NBR 10.005 da ABNT.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este capítulo apresenta as etapas que foram desenvolvidas em laboratório. Serão descritos os equipamentos e materiais utilizados, o procedimento analítico, a preparação das amostras, o ensaio de solubilidade e seus resultados.

Os protocolos de lixiviação serão descritos e apresentados em forma de fluxograma. Para finalizar a parte experimental, foram aplicadas variações dos parâmetros que interferem na lixiviação dos resíduos.

O procedimento experimental consistiu basicamente em compor uma amostra sintética, com teor de metais conhecido, sendo submetida a diferentes condições de lixiviação. Os resultados obtidos para cada condição de ensaio foram, na sequência, comparados para avaliação da eficiência de solubilização de metais e da influência de parâmetros específicos no processo.

#### **3.1 Materiais Utilizados e Equipamentos**

Os reagentes utilizados na execução dos ensaios de lixiviação e na elaboração das amostras sintéticas de resíduos foram os seguintes:

- Cimento da marca BONFIM - Cimento Portland Composto CPII - F -32, composto de silicatos de cálcio, Alumínio e Ferro, Sulfatos de Cálcio e Filler carbonático
- Sulfato de zinco de fórmula  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , com peso molecular de 287,54g/mol e o sulfato de níquel de fórmula molecular  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , com peso molecular de 262,86g/mol da marca VETEC Química Fina LTDA,
- Nitrato de chumbo da marca Quimbras Indústria Químicas S.A., de fórmula molecular  $\text{Pb}(\text{NSO}_3)_2$ , com peso molecular de 331,20g/mol.
- Sulfato de cádmio da marca Merck, de fórmula molecular  $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , com peso molecular de 769,51g/mol.
- Sulfato de cromo da marca Riedel-deHaen, de fórmula molecular  $\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_5(\text{OH})_2$ , com peso molecular de 722,31g/mol.
- Ácido acético Glacial - P. A. - A.C.S.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  PM 60,05 g/mol, ácido nítrico P. A.  $\text{HNO}_3$  PM 63,01 g/mol, ácido sulfúrico P. A. - A.C.S.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  PM 98,08 g/mol, ácido clorídrico P. A. - A.C.S.  $\text{HCl}$  PM 36,46 g/mol da marca Nuclear.

A Figura 4 apresenta os reagentes utilizados na Pesquisa.



Legenda: 1 – Cimento, 2 – Sulfato de Cádmio, 3 – Nitrito de Chumbo, 4 – Sulfato de Níquel, 5 – Sulfato de Cromo, 6 – Sulfato de Zinco

*Figura 4: Reagentes utilizados na pesquisa.*

Os equipamentos e vidrarias utilizados na execução dos ensaios e elaboração das amostras estão descritos no quadro 2 a seguir:

*Quadro 2: Equipamentos e Vidrarias*

Vidrarias	Materiais	Equipamentos
Proveta de 100, 500 mL	Papel filtro	Agitador linear Reciprocal shaker - modelo NOS 3506/3506-1
Frascos de Erlenmeyer	Papel Filtro – Filtração lenta	Agitador magnético
Pipeta de 5mL, 10mL	Luvas cirúrgicas	Balança analítica de precisão 0,01
Beckers de 100mL, 1000mL e 2000mL	Membrana de acetato de 0,45 µm	Bomba a vácuo
Frascos de 3L	Filtro de porcelana d =12.5cm	Equipamento de filtração a vácuo
Balão volumétrico de 1000mL	Copo plástico	Equipamento jar-test mod. LDB-318 Nova Ética
Kitazato de 1000mL	Frasco de 2L com d=100mm	Equipamento rotacional confecção própria
Frascos de 2L	Espátulas	Agitador linear Reciprocal shaker - modelo NOS 3506/3506-1

As amostras do lixiviado e do ensaio de solubilidade foram coletadas e enviadas para análise no laboratório da UNESC (Universidade do Extremo Sul Catarinense) no Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas - IPAT, Laboratório de Análises Físico - Químicas. As análises foram realizadas através do equipamento Espectrofotômetro de absorção atômica AAS4, Marca Zeis, Germany como mostra a Figura 5.



*Figura 5: Espectrofotômetro de Absorção Atômica*

O limite de detecção do aparelho, para os metais estudados são: para Cádmio (Cd) = 0,01 mg/l; Chumbo (Pb) = 0,05 mg/l; Níquel (Ni) = 0,01 mg/l; Zinco (Zn) = 0,01 mg/l; Cromo (Cr) = 0,02 mg/l.

### **3.2 Preparação de Amostras**

#### **3.2.1 Amostra - Resíduo**

A amostra utilizada nos ensaios foi elaborada em laboratório, a base de cimento e sais de metais: nitrato de chumbo  $Pb(NO_3)_2$ , sulfato níquel  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ , sulfato de zinco  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , sulfato de cádmio  $CdSO_4 \cdot 8H_2O$  e sulfato de cromo  $Cr_4(SO_4)_5(OH)_2$ .

A amostra utilizada é constituída de 4% (com relação à massa seca de cimento), ou 4,00g, de cada um dos metais mencionados, totalizando a massa de 20,00g de metais. Portanto, a amostra resíduo foi composta de 100,00g de cimento, 6,39g de nitrato de chumbo, 19,91g de sulfato de níquel, 17,59g de sulfato de zinco, 9,36g de sulfato de cádmio, 56,72g de sulfato de cromo e, 125ml de água destilada. Dessa forma, através de ensaios preliminares fica garantida a quantidade suficiente de metal na amostra sintética para que este seja extraído por qualquer um dos procedimentos de lixiviação selecionados nesta pesquisa.

Os elementos que compõem a amostra foram misturados seguindo o seguinte critério:

- Inicialmente pesar o cimento e os sais separadamente em uma balança de precisão de 0,01g;
- Em uma cápsula de porcelana, colocar, o cimento e adicionar lentamente os sais, mexendo para que ocorra uma mistura homogênea;
- Em seguida, acrescentar a água destilada, misturar os materiais de forma que se torne uma massa homogênea;
- Dividir essa massa em formas próprias para moldagem e secagem do resíduo.

A figura 6 apresenta a amostra elaborada de granulometria de 9,5mm. A massa total da amostra é de 321,25g considerando perda de água através da reação exotérmica.



*Figura 6: A amostra Resíduo*

### **3.2.2 Amostra - Branco**

A amostra branco utilizada nos ensaios foi elaborada a base de cimento e água. Esta amostra foi composta de 100,00g de cimento e 50 mL de água destilada.

Os elementos que compõe o branco foram misturados seguindo o mesmo critério da amostra resíduo. A massa total da amostra é de 146,32g. A figura 7 mostra a amostra branco na granulometria de 9,5mm.

Esta amostra é importante para a verificação dos componentes lixiviáveis do cimento. Além disto, verificar a quantidade dos metais selecionados que compõem o cimento e são solubilizados em meio aquoso.



*Figura 7: Amostra Branco*

### **3.3 Ensaios de Solubilidade de Metais**

Os ensaios de solubilidade foram realizados para verificar a influência do pH na solubilização de metais em meio aquoso. Para realização dos ensaios foi usado água deionizada e os metais pesados empregados de referência.

As soluções foram preparadas com 100 ml de água deionizada e 1,00 grama de sal. O pH inicial das soluções com os metais era em torno de pH 5,5 a 6,0. Foram utilizadas soluções de ácido nítrico 1N, quando se pretendia acidificar a solução e hidróxido de sódio 0,1 até 2N, quando necessário tornar a solução de caráter básico. No meio químico, não é atual utilizar a normalidade para concentração de soluções, mas a molaridade.

O quadro 3 apresenta a quantidade de metal puro utilizado para cada ensaio.

*Quadro 3: Quantidade de metal puro utilizado no ensaio de solubilidade*

<b>Sal</b>	<b>Fórmula Química</b>	<b>Peso molecular</b>	<b>Metal puro</b>
Nitrato de chumbo	$\text{Pb}(\text{NSO}_3)_2$	331,20g/mol	0,60g
Sulfato de níquel	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	262,86g/mol	0,20g
Sulfato de zinco	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	287,54g/mol	0,22g
Sulfato de cádmio	$3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	769,51g/mol	0,42g
Sulfato de cromo	$\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_5(\text{OH})_2$	722,31g/mol	0,07g

Os ensaios de solubilidade foram realizados para verificar o comportamento dos metais usados na amostra a ser ensaiada. Foram criadas soluções com diferentes pH para analisar a solubilidade dos metais. Os ensaios foram

realizados do pH 5,0 ao pH 12,0, levando-se em consideração que, conforme CONNER (1990), a maioria dos metais encontra sua maior solubilidade na faixa de pH de 7,0 a 9,0.

A Figura 8 apresenta o metal precipitado no equipamento de filtração a vácuo do ensaio de solubilidade do metal chumbo com pH 9,0 quando submetido à filtração na membrana de acetato de diâmetro de  $0,45\mu\text{m}$ . Nesta figura observa-se que há uma grande porção do metal precipitado sobre a membrana. Este metal está precipitado na forma de hidróxido.

A Figura 9 mostra o líquido obtido do ensaio de solubilidade do metal cromo. O líquido dos frascos foi submetido à filtração na membrana de acetato de diâmetro de  $0,45\mu\text{m}$ . Os frascos apresentam-se prontos para análise química.



*Figura 8: Quantidade de Material Precipitado após a Filtração no Ensaio de Solubilidade*



*Figura 9: Amostras Ensaçadas para Análise de Metais do Ensaio de Solubilidade*

Verifica-se na figura 9 que há uma variação na coloração do líquido dos frascos. Da esquerda para a direita, o pH varia de 5,0 a 12,0, onde se percebe a variação de coloração. A coloração mais intensa está no pH 5,0, onde o metal está solúvel em grande quantidade. Nos pHs intermediários, observa-se que há um ligeiro clareamento do filtrado, pois grande parte do material encontra-se precipitado. Assim que o meio se torna mais alcalino, a coloração volta a ser mais intensa.

Na figura 10, nota-se que a maioria dos metais encontram-se na sua forma mais solúvel em meios ácidos. Alguns metais que possuem caráter anfótero (chumbo, zinco e cromo), possuem alta solubilidade tanto em meio ácido, como básico. Em geral, pH alto é desejável porque hidróxidos de metal têm solubilidade mínima na faixa de pH 7,5-11,0 (CONNER, 1990). Isso também pode ser verificado na Figura 11, que apresenta a solubilidade de hidróxidos metálicos em função do pH.

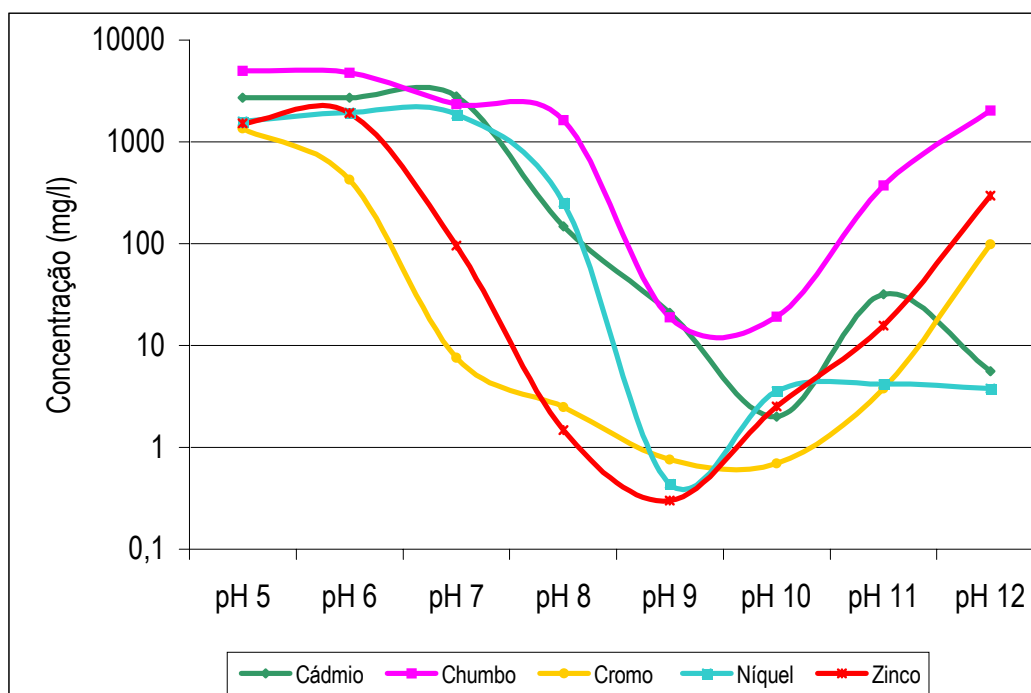
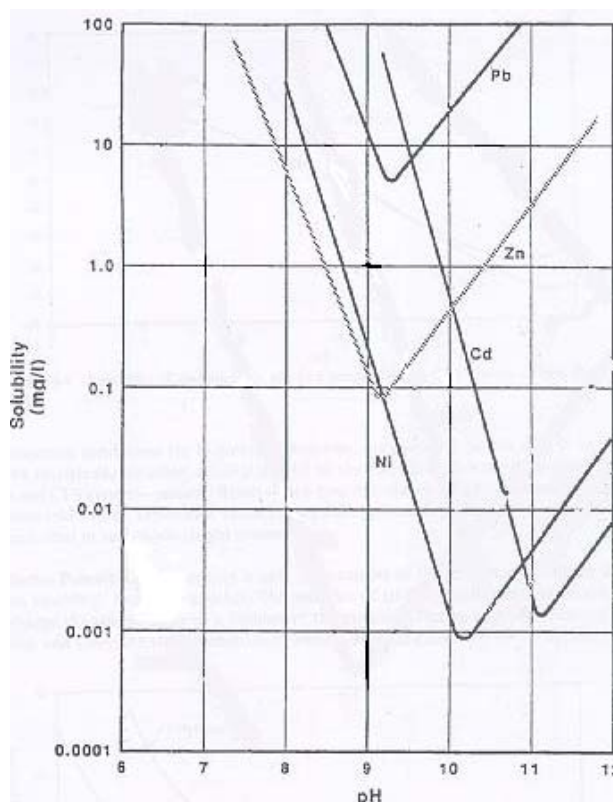


Figura 10: Solubilidade dos Metais Utilizados nos Ensaio





Fonte: Modificado de EPA citado por CONNER, J.R. 1990

Figura 11: Solubilidade do hidróxido de metal como função do pH

### 3.4 Procedimentos de lixiviação

O desenvolvimento da pesquisa está baseado na avaliação de algumas normas de lixiviação. As normas utilizadas nesta pesquisa foram: Lixiviação de Resíduos - NBR 10.005/87 (Brasil), Standard Test Method for Shake Extraction of Mining Waste by the Synthetic Precipitation Leaching Procedure - ASTM D 6234/98 (EUA), Essai de lixiviation - AFNOR X-31-210/92 (França) e 40 - CFR - Federal Register - Chapt. 1 (07.01.93) Apêndice II da Parte 261 Método 1311 TCLP - Toxicity Characteristic Leaching Procedure (EPA - EUA).

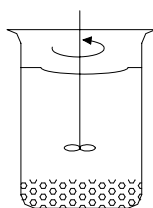
A aplicação do procedimento das normas foram realizados com amostras resíduo com idade de sete dias. Após a elaboração das amostras para os ensaios, foram estudados os procedimentos adotados para cada uma das normas e aplicados à amostra. Para cada amostra foi realizada uma prova em branco para verificar se há interferência sobre a concentração de metais e também para verificar a qualidade dos ensaios.

#### 3.4.1 NBR 10.005/87 (Brasil)

A lixiviação baseada neste protocolo pode ser resumida conforme fluxograma da figura 13.

Inicialmente pesa-se a amostra na balança de precisão que deve conter no mínimo 100g de massa. O material obtido deverá ter sua granulometria reduzida de forma a passar na peneira de malha 9,5mm para enviá-lo para a etapa de extração.

Em seguida adiciona-se água deionizada à amostra na proporção de 16:1, para o início da agitação no agitador jar-test. Na sequência, submete-se a amostra à agitação mecânica de pás giratórias com controle de velocidade. A figura 12 mostra o esquema do agitador jar-test.



*Figura 12: Esquema do Agitador jar-test*

Iniciada agitação, o pH deve ser medido em três etapas, a primeira após os 15 min iniciais de agitação, a segunda 30min e terceira após 60 min, sempre contados a partir da etapa anterior. Se houver variação do pH, em qualquer uma das etapas, deve ser corrigido para  $5 \pm 0,2$  com ácido acético 0,5N e repetir a etapa até que o pH tenha variação inferior a 0,5 unidades.

Após a correção inicial do pH inicial, a mistura deve ser agitada durante um período de 24h.

Terminada a agitação de 24h, se a quantidade de ácido utilizada for inferior a 4mL/g da massa sólida e o pH da solução for superior a 5,2, este pH deve ser ajustado para  $5,0 \pm 0,2$ , e a agitação deve ser prolongada por mais quatro horas, fazendo-se o controle e correção do pH de hora em hora.

Terminada a agitação, adicionar uma massa de água deionizada calculada pela equação 1:

$$m_1 = 4m - m_2$$

*Equação 1: Expressão para adição de água ao ensaio*

sendo que:

$m_1$ = massa de água deionizada

$m$ = massa da amostra

$m_2$ = massa do ácido acético

Deve ser feita à filtração após a adição de água deionizada e procedida à homogeneização, passando-se o lixiviado no filtro 0,45  $\mu\text{m}$  ou superior.

A solução obtida constitui o lixiviado, o qual deve ser preservado de forma a conservar suas características, e deve ser submetido a análises químicas para verificação da recuperação dos metais.

A expressão dos resultados da análise do lixiviado é em mg/l.

Para esse procedimento, foram ensaiadas 3 amostras. As amostras resíduo e branco foram elaboradas e submetidas ao ensaio após 7 dias.

A figura 13 apresenta o fluxograma de execução deste procedimento.

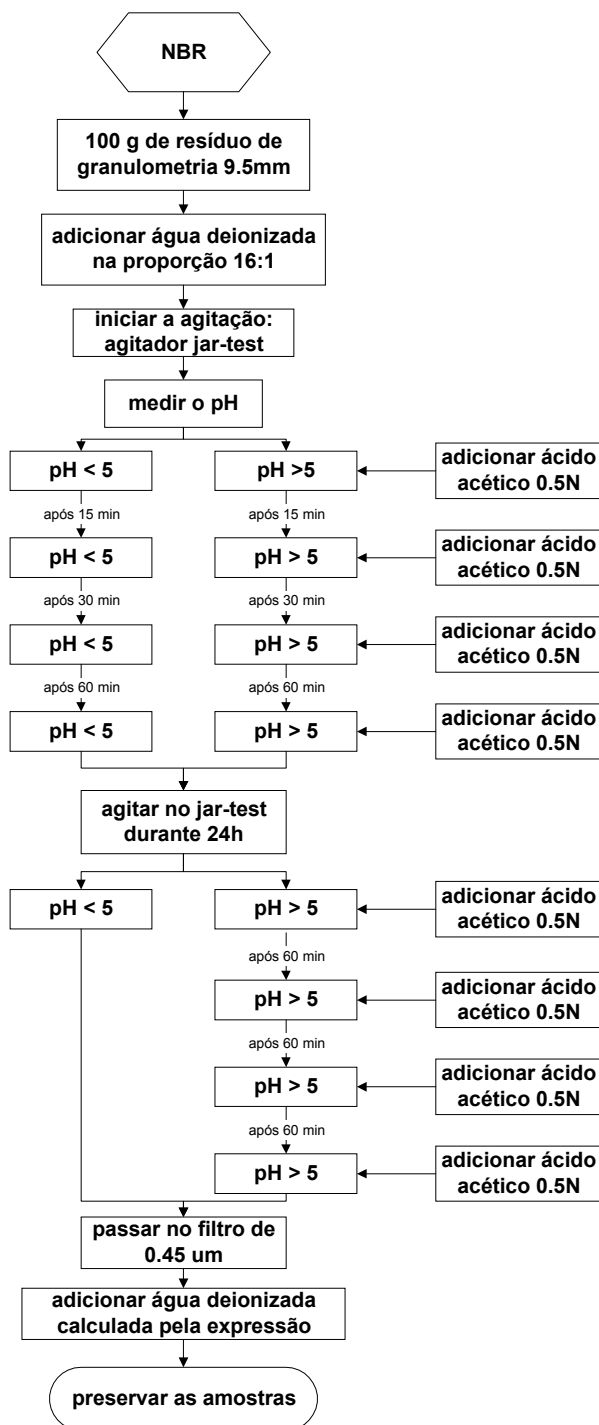


Figura 13: Fluxograma de Extração – Procedimento NBR

A figura 14 mostra a execução do ensaio de lixiviação no agitador Jar-test.



Figura 14: Equipamento de Extração Jar-Test

Os resultados obtidos a partir deste ensaio de lixiviação são apresentados no Quadro 4.

Quadro 4: Concentrações no lixiviado NBR

	Data da amostra		Cádmio (mg.L <sup>-1</sup> )	Chumbo (mg.L <sup>-1</sup> )	Cromo (mg.L <sup>-1</sup> )	Níquel (mg.L <sup>-1</sup> )	Zinco (mg.L <sup>-1</sup> )
Resíduo	22/08/02	Amostra 1	24,80	11,20	1,02	19,20	29,60
		Amostra 2	24,80	11,40	1,02	23,60	29,20
		Amostra 3	24,40	11,60	1,00	17,60	28,00
Branco	08/04/02	Amostra 1	0,16	0,70	0,21	0,16	0,18
	18/04/02	Amostra 2	0,13	0,67	0,17	0,13	0,12
	03/05/02	Amostra 3	0,05	0,55	0,15	0,09	0,12

### 3.4.2 TCLP (EUA)

A primeira etapa deste procedimento consiste em pesar uma amostra do resíduo de 100 gramas, cuja granulometria tenha passado pela peneira padrão de 9.5mm.

Na sequência acrescentar 96.5mL de água destilada à proveta, cobrir com uma tampa transparente, e mexer vigorosamente durante 5 minutos usando um agitador magnético. Medir e registrar o pH. Se o pH for > 5.0,

adicionar 3,5 mL 1N HCl, cobrir com uma tampa, aquecer a 50 °C, e manter a 50 °C durante 10 minutos. Deixar a solução esfriar a temperatura ambiente e registrar o pH. Se o pH for < 5.0, usar o fluido de extração 1. Se o pH for > 5.0, usar fluido de extração 2.

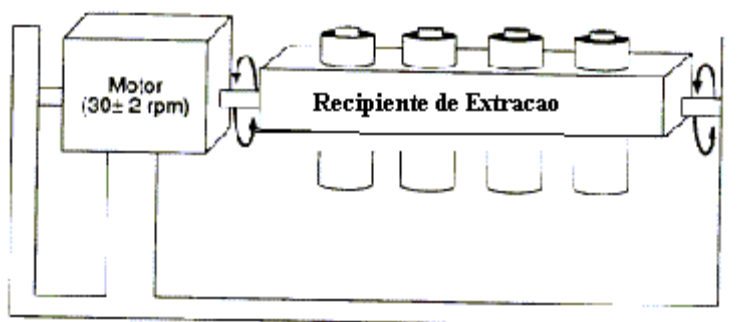
Em seguida adicionar lentamente a quantia do fluido de extração apropriado ao recipiente extrator. Fechar o vasilhame de extração firmemente, prender no aparelho de agitação rotativo, iniciar a agitação a  $30 \pm 2$  rpm por  $18 \pm 2$  horas. A temperatura ambiente deve ser mantida a  $23 \pm 2$  °C durante o período de extração.

O tempo de extração é de  $18 \pm 2$  horas, no final deste período o material é separado do recipiente de extração em suas fases de componente, líquido e sólido, filtrando através de um filtro de fibra de vidro de 0,7 ou 0,45µm.

Finalmente deve-se preservar a amostra do lixiviado para as análises. A expressão dos resultados da análise do lixiviado deve ser expressa em mg/l.

Para esse procedimento, foram ensaiadas 5 amostras. As amostras branco e resíduo foram elaboradas e submetidas ao ensaio de lixiviação após 7 dias.

O Esquema do agitador rotacional pode ser observado na figura 15. A figura 16 mostra o fluxograma de execução deste procedimento de lixiviação.



*Figura 15: Esquema do Agitador Rotacional*

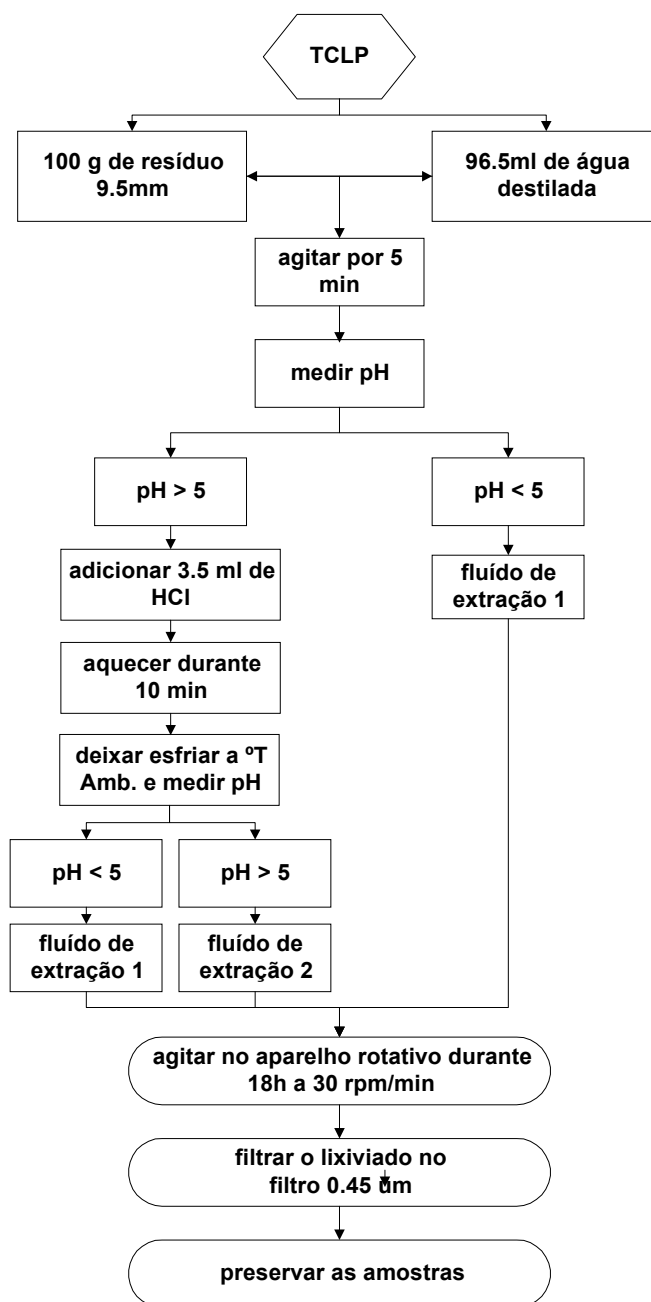


Figura 16: Fluxograma representando o procedimento de extração – Procedimento TCLP

A figura 17 mostra a execução do ensaio de lixiviação no agitador rotacional.



Figura 17: Equipamento e amostras no ensaio de extração TCLP

Os resultados obtidos a partir deste ensaio de lixiviação são apresentados no Quadro 5.

Quadro 5: Concentrações no lixiviado - TCLP

	Data da amostra		Cádmio (mg.L <sup>-1</sup> )	Chumbo (mg.L <sup>-1</sup> )	Cromo (mg.L <sup>-1</sup> )	Níquel (mg.L <sup>-1</sup> )	Zinco (mg.L <sup>-1</sup> )
Resíduo	18/04/02	Amostra 1	280,00	12,00	34,00	204,00	140,00
	03/05/02	Amostra 2	300,00	18,60	40,00	220,00	166,00
	22/08/02	Amostra 3	380,00	9,60	44,00	280,00	13,20
		Amostra 4	380,00	11,00	44,40	284,00	12,00
		Amostra 5	380,00	10,80	21,60	280,00	12,48
Branco	03/05/02	Amostra 1	0,05	0,45	0,10	0,06	0,06
	01/04/02	Amostra 2	0,01	0,40	0,05	0,01	0,05
	18/04/02	Amostra 3	0,01	0,46	0,10	0,04	0,02



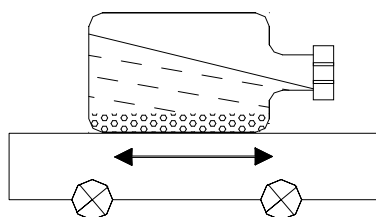
### 3.4.3 AFNOR X31-210 (França)

A amostra deve ser preparada e homogeneizada e passada em uma peneira de abertura de 4mm.

Após a preparação da amostra do resíduo, esta deverá ter uma massa de  $100 \pm 5$  g e ser introduzida no frasco de boca larga com volume 2:1 e diâmetro interno de 100 mm. Adicionar uma solução aquosa de água desmineralizada com resistividade superior a 0,2 M ohm.cm com volume de 1 L para agitação.

A agitação deve permitir um movimento alternativo linear de amplitude  $3 \text{ cm} \pm 0,5 \text{ cm}$ , onde o frasco é colocado na horizontal, na direção do seu maior eixo, para a agitação permanente com frequência de agitação de 60 ciclos por minuto  $\pm 2$  ciclos por minuto. A duração da agitação deve ser de  $24 \text{ h} \pm 1 \text{ h}$  (ver fig. 20).

A figura 18 mostra o esquema do agitador linear.



*Figura 18: Esquema do teste utilizando o agitador linear*

A temperatura durante o contato deve estar entre  $20\text{C} \pm 5\text{C}$ .

Após o período de contato, retirar o frasco e aplicar imediatamente o procedimento de separação. Desta forma o material residual e a solução, são separados.

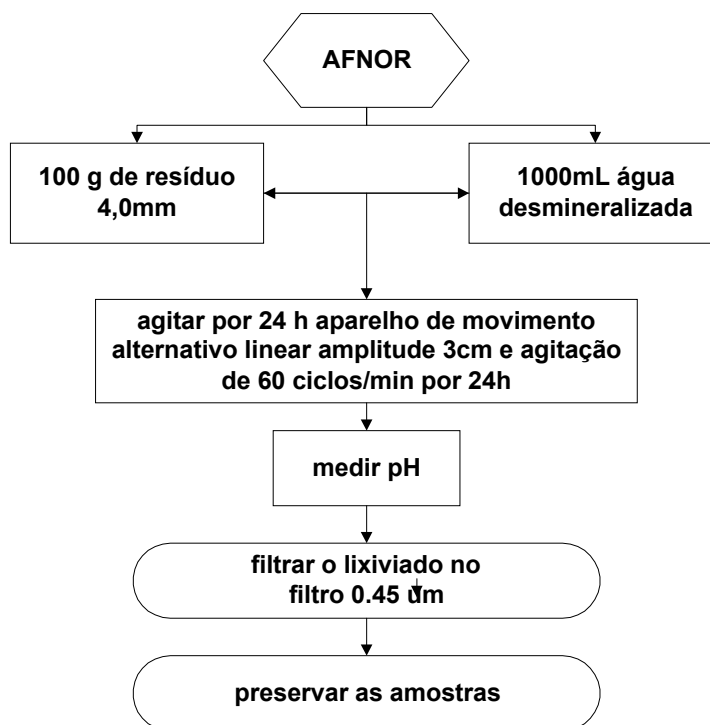
Após o término da operação de contato o conteúdo do frasco é submetido a uma filtração a vácuo em um filtro de membrana de diâmetro médio de poro igual a 0,45 micra. Esta filtração é realizada com um dispositivo de filtração a vácuo (entre 2500 e 4000 Pa).

O volume da fase aquosa que constitui o lixiviado propriamente dito deverá ser medido. O lixiviado fica então disponível para todas as operações de caracterização e realização das análises.

A expressão dos resultados da análise do lixiviado deve ser expressa em mg/kg.

Para esse procedimento, foram ensaiadas 3 amostras. As amostras foram elaboradas e submetidas aos ensaios após 7 dias.

A figura 19 mostra o fluxograma do procedimento de lixiviação pela AFNOR.



*Figura 19: Fluxograma reapresentando o procedimento de extração AFNOR*

A figura 20 mostra a execução do ensaio de lixiviação no agitador linear.

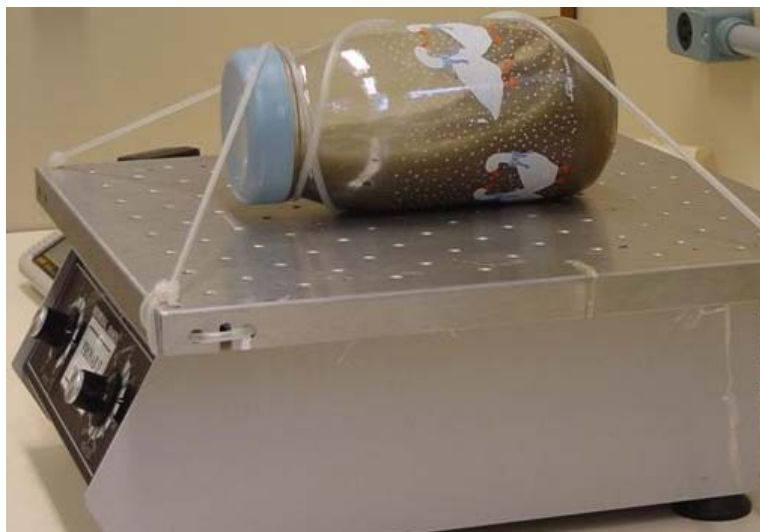


Figura 20: Equipamento e Amostra na Agitação Alternado Linear

Os resultados obtidos a partir deste ensaio de lixiviação são apresentados no Quadro 6.

Quadro 6: Concentrações no lixiviado - AFNOR

	Data da amostra		Cádmio (mg.L <sup>-1</sup> )	Chumbo (mg.L <sup>-1</sup> )	Cromo (mg.L <sup>-1</sup> )	Níquel (mg.L <sup>-1</sup> )	Zinco (mg.L <sup>-1</sup> )
Resíduo	02/04/02	Amostra 1	0,32	0,31	2,03	0,16	0,15
	18/04/02	Amostra 2	0,01	0,10	0,08	0,02	0,05
	03/05/02	Amostra 3	0,07	0,17	0,05	0,05	0,03
Branco	02/04/02	Amostra 1	0,02	0,30	0,09	0,02	0,05
	18/04/02	Amostra 2	0,01	0,10	0,05	0,01	0,01
	03/05/02	Amostra 3	0,01	0,10	0,05	0,05	0,03

#### 3.4.4 ASTM D 6234/98 (EUA)

Antes de iniciar esse procedimento, deve-se preparar da solução de extração, pesar 100g de amostra de granulometria de 9,5mm de resíduo seco.

Em seguida, adicionar a amostra no fluido de extração no recipiente adequado e iniciar a agitação a  $30 \pm 2$  rpm, continuamente, por  $18 \pm 0,25$ h de 18 a 27°C. Os gases liberados durante a agitação devem ser desabafados periodicamente. Registrar o tempo de agitação e a temperatura.

Após a agitação, deve-se transferir quantitativamente o material para filtração em um funil com dispositivo de filtração com filtro de 0.45 ou 0.8- $\mu$ m de diâmetro.

Finalmente, deve-se determinar a massa do filtrado preservado. Medir o pH do extrato e então preservar o extrato para as análises químicas.

A expressão dos resultados da análise do lixiviado deve ser em mg/l.

Para esse procedimento, foram ensaiadas 3 amostras. As amostras foram elaboradas e ensaiadas sete dias após.

A figura 21 mostra o fluxograma do ensaio de lixiviação ASTM.

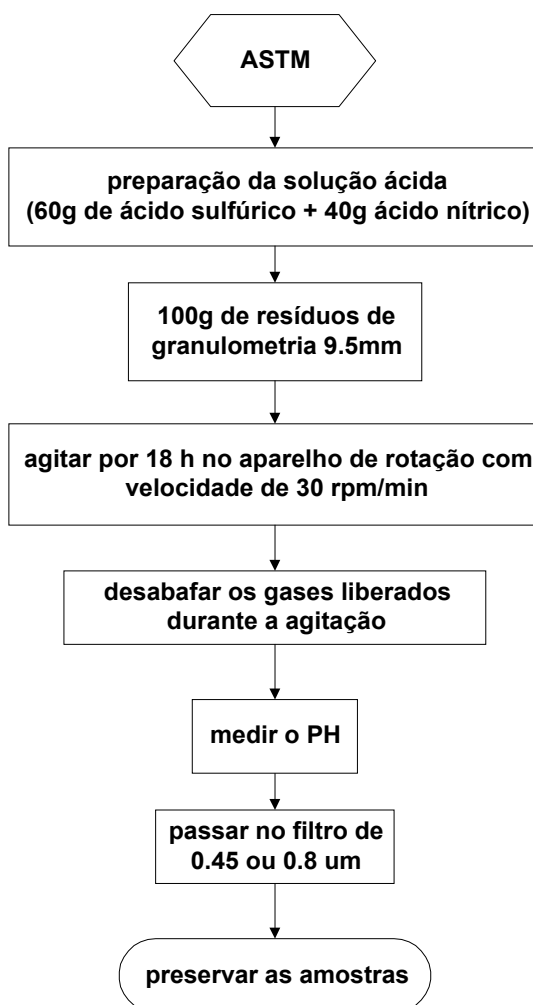


Figura 21: Fluxograma representado o procedimento de extração ASTM.

Os resultados obtidos a partir deste ensaio de lixiviação são apresentados no Quadro 7.

Quadro 7: Concentrações no lixiviado - ASTM

	Data da amostra		Cádmio (mg.L <sup>-1</sup> )	Chumbo (mg.L <sup>-1</sup> )	Cromo (mg.L <sup>-1</sup> )	Níquel (mg.L <sup>-1</sup> )	Zinco (mg.L <sup>-1</sup> )
Resíduo	02/04/02	Amostra 1	620,00	9,00	1400,00	710,00	660,00
	18/04/02	Amostra 2	660,00	9,80	2120,00	760,00	690,00
	03/05/02	Amostra 3	540,00	9,60	1740,00	638,00	576,00
Branco	02/04/02	Amostra 1	2,00	1,58	7,60	7,40	3,60
	18/04/02	Amostra 2	1,40	1,34	7,20	2,68	12,00
	03/05/02	Amostra 3	0,30	0,81	2,85	1,06	1,39

O quadro 8 apresenta o resumo das concentrações dos lixiviados encontrados na aplicação dos procedimentos, assim como a média e o desvio padrão para cada norma.

Quadro 8: Resumo das concentrações dos lixiviados encontrados na aplicação dos procedimentos

NBR					
Amostra 1	24,8	11,2	1,02	19,2	29,6
Amostra 2	24,8	11,4	1,02	23,6	29,2
Amostra 3	24,4	11,6	1	17,6	28
Média	24,67	11,4	1,01	20,13	28,93
Desvio Padrão	0,23	0,2	0,01	3,11	0,83
ASTM					
Amostra 1	620	9	1400	710	660
Amostra 2	660	9,8	2120	760	690
Amostra 3	540	9,6	1740	638	576
Média	606,67	9,47	1753,33	702,67	642
Desvio Padrão	61,1	0,42	360,19	61,33	59,09
AFNOR					
Amostra 1	0,32	0,31	2,03	0,16	0,15
Amostra 2	0,01	0,1	0,08	0,02	0,05
Amostra 3	0,07	0,17	0,05	0,05	0,03
Média	0,13	0,19	0,72	0,08	0,08
Desvio Padrão	0,16	0,11	1,13	0,07	0,06
TCLP					
Amostra 1	280	12	34	204	140
Amostra 2	300	18,6	40	220	166
Amostra 3	380	9,6	44	280	13,2
Amostra 4	380	11	44,4	284	12
Amostra 5	380	10,8	21,6	280	12,48
Média	380	10,47	36,67	281,33	12,56
Desvio Padrão	0	0,76	13,05	2,31	0,6

### 3.5 Avaliação de Parâmetros Interferentes na Lixiviação

Após a aplicação dos protocolos normatizados, foi realizada uma avaliação quantitativa da influência de parâmetros que interferem na extração de composições químicas. Os parâmetros considerados foram os seguintes: modo de agitação, granulometria, volume do lixiviante, tempo, pH e tamanho do frasco no agitador linear.

Nesta etapa, utilizou-se a norma brasileira como referência e fez-se variar isoladamente cada um dos parâmetros citados.

#### 3.5.1 Modo de agitação

Segundo VERON (1986), o método de agitação em sistemas fechados podem interferir no sistema alterando os resultados do lixiviado.

O parâmetro agitação foi variado na norma brasileira, aplicando-se além da agitação “jar-test” (fig. 12), o modo rotacional (fig. 15) e linear (fig. 18).

O procedimento foi executado aplicando-se ao equipamento jar-test a velocidade de 30rpm, ao equipamento linear 60 ciclos/min e ao rotacional, 30rpm.

Os resultados obtidos a partir da variação de agitação são apresentados no Quadro 8.

Quadro 9: Concentrações no lixiviado com a variação da agitação

		Cádmio (mg.L <sup>-1</sup> )	Chumbo (mg.L <sup>-1</sup> )	Cromo (mg.L <sup>-1</sup> )	Níquel (mg.L <sup>-1</sup> )	Zinco (mg.L <sup>-1</sup> )
Agitador Linear (60 ciclos/min)	Amostra 1	144,00	19,80	16,40	124,00	120,00
	Amostra 2	140,00	20,00	16,20	124,00	120,00
	Amostra 3	140,00	19,80	16,60	128,00	118,00
Agitador Jar-test (30rpm)	Amostra1	24,80	11,20	1,02	19,20	29,60
	Amostra 2	24,80	11,40	1,02	23,60	29,20
	Amostra 3	24,40	11,60	1,00	17,60	28,00
Agitador Rotacional (30rpm)	Amostra 1	300,00	31,00	26,00	200,00	200,00
	Amostra 2	310,00	30,60	25,80	198,00	202,00
	Amostra 3	300,00	31,00	25,80	200,00	202,00

### 3.5.2 Granulometria

Conforme VAN DER SLOOT e col. (1997), o tamanho médio da partícula controla a área da superfície onde a dissolução de sólido para líquido ocorre. Áreas de superfícies maiores por massa ou volume podem permitir a dissolução rápida na superfície.

O parâmetro granulometria foi variado na norma brasileira, aplicando-se além da granulometria 9,5mm, a de 4,0mm.

Os resultados obtidos a partir da variação da granulometria são apresentados no Quadro 9.

*Quadro 10: Concentrações encontradas no lixiviado com variação da granulometria*

		Cádmio (mg.L <sup>-1</sup> )	Chumbo (mg.L <sup>-1</sup> )	Cromo (mg.L <sup>-1</sup> )	Níquel (mg.L <sup>-1</sup> )	Zinco (mg.L <sup>-1</sup> )
4,0mm	Amostra 1	24,00	5,00	0,72	14,00	10,80
	Amostra 2	24,00	5,40	0,72	13,80	10,60
	Amostra 3	24,00	5,00	0,72	13,80	10,60
9,5 mm	Amostra 1	24,80	11,20	1,02	19,20	29,60
	Amostra 2	24,80	11,40	1,02	23,60	29,20
	Amostra 3	24,40	11,60	1,00	17,60	28,00

### 3.5.3 Volume do lixivante

As proporções sólido/líquido mais comumente usadas ficam em torno de 1:10. Essas considerações práticas incluem o fato de que o líquido pode ser mais facilmente separado do sólido nas relações sólido/líquido fracas e é mais fácil obter uma quantidade suficiente de líquido para a análise.

O parâmetro “volume do lixivante” foi variado na norma brasileira, aplicando-se as proporções de 1:10, 1:16, e 1:20. O volume do frasco utilizado foi o mesmo para as três relações e igual a 2,0 litros.

Os resultados obtidos a partir da variação do volume do lixivante são apresentados no Quadro 10.

Quadro 11: Concentrações com variação do volume de lixiviado

		Cádmio (mg.L <sup>-1</sup> )	Chumbo (mg.L <sup>-1</sup> )	Cromo (mg.L <sup>-1</sup> )	Níquel (mg.L <sup>-1</sup> )	Zinco (mg.L <sup>-1</sup> )
1:10	Amostra 1	47,50	11,25	2,25	25,25	20,75
	Amostra 2	46,50	11,50	2,26	25,50	20,25
	Amostra 3	47,50	11,25	2,25	25,25	20,25
1:16	Amostra 1	24,80	11,20	1,02	19,20	29,60
	Amostra 2	24,80	11,40	1,02	23,60	29,20
	Amostra 3	24,40	11,60	1,00	17,60	28,00
1:20	Amostra 1	28,00	6,00	0,50	15,00	11,40
	Amostra 2	26,00	5,60	0,49	15,00	11,60
	Amostra 3	26,00	6,00	0,50	15,20	11,60

### 3.5.4 Tempo

Este fator é muito importante para atingir ou aproximar ao equilíbrio químico entre o lixiviante e o resíduo. Muitos pesquisadores têm estudado formas de reduzir o tempo de contato que varia de teste para teste, sendo o mais comum o período de 24 horas e há outros que descrevem períodos de 18 horas para obtenção do lixiviado pronto para análise.

O parâmetro tempo foi variado na norma brasileira, aplicando-se além do tempo de 24, o tempo de 18h. Os resultados obtidos a partir da variação do tempo são apresentados no Quadro 11.

Quadro 12: Concentrações com variação do tempo

		Cádmio (mg.L <sup>-1</sup> )	Chumbo (mg.L <sup>-1</sup> )	Cromo (mg.L <sup>-1</sup> )	Níquel (mg.L <sup>-1</sup> )	Zinco (mg.L <sup>-1</sup> )
18 h	Amostra 1	14,80	6,20	0,44	12,00	18,00
	Amostra 2	14,40	7,40	0,46	12,00	17,20
	Amostra 3	14,80	6,60	0,46	12,00	17,60
24 h	Amostra 1	24,80	11,20	1,02	19,20	29,60
	Amostra 2	24,80	11,40	1,02	23,60	29,20
	Amostra 3	24,40	11,60	1,00	17,60	28,00



### 3.5.5 pH

O nível e controle de pH são fatores extremamente importantes na avaliação da lixiviabilidade, especialmente para os metais. Em alguns métodos são previstos os usos de mais de uma solução lixiviante para ajustamento das condições ideais para extração dos constituintes. Isto ocorre principalmente quando o resíduo possui uma alcalinidade intrínseca que precisa ser corrigida. Entretanto, o pH de um sistema de lixiviação pode ser afetado de uma maneira não controlada quando o sistema é exposto a atmosfera. Devido à elevação do teor de dióxido de carbono, a qual é ainda aumentada pela mistura, o pH pode mudar durante o experimento de lixiviação.

O parâmetro pH foi variado na norma brasileira, aplicando-se além do pH 5,0 a solução com pH 6,0 e 7,0.

O pH foi controlado no valor desejado (5, 6 e 7) conforme o procedimento da NBR 10.005, nos tempos indicados por esta norma. Os resultados obtidos a partir da variação do pH são apresentados no Quadro 12.

*Quadro 13: Concentrações com variação do pH*

		Cádmio (mg.L <sup>-1</sup> )	Chumbo (mg.L <sup>-1</sup> )	Cromo (mg.L <sup>-1</sup> )	Níquel (mg.L <sup>-1</sup> )	Zinco (mg.L <sup>-1</sup> )
pH 5	Amostra 1	24,80	11,20	1,02	19,20	29,60
	Amostra 2	24,80	11,40	1,02	23,60	29,20
	Amostra 3	24,40	11,60	1,00	17,60	28,00
pH 6	Amostra 1	3,60	0,38	0,12	4,00	0,72
	Amostra 2	4,40	0,54	0,14	4,00	1,22
	Amostra 3	4,00	0,60	0,14	4,00	1,34
pH 7	Amostra 1	3,60	0,40	0,10	6,00	0,22
	Amostra 2	4,00	0,28	0,12	6,00	0,32
	Amostra 3	3,60	0,24	0,10	6,00	0,34

A figura 22 apresenta a variação em tempo real do pH durante as 24h do ensaio de lixiviação pela norma brasileira original. O quadro (anexo 1) apresenta as leituras de pH durante o monitoramento.

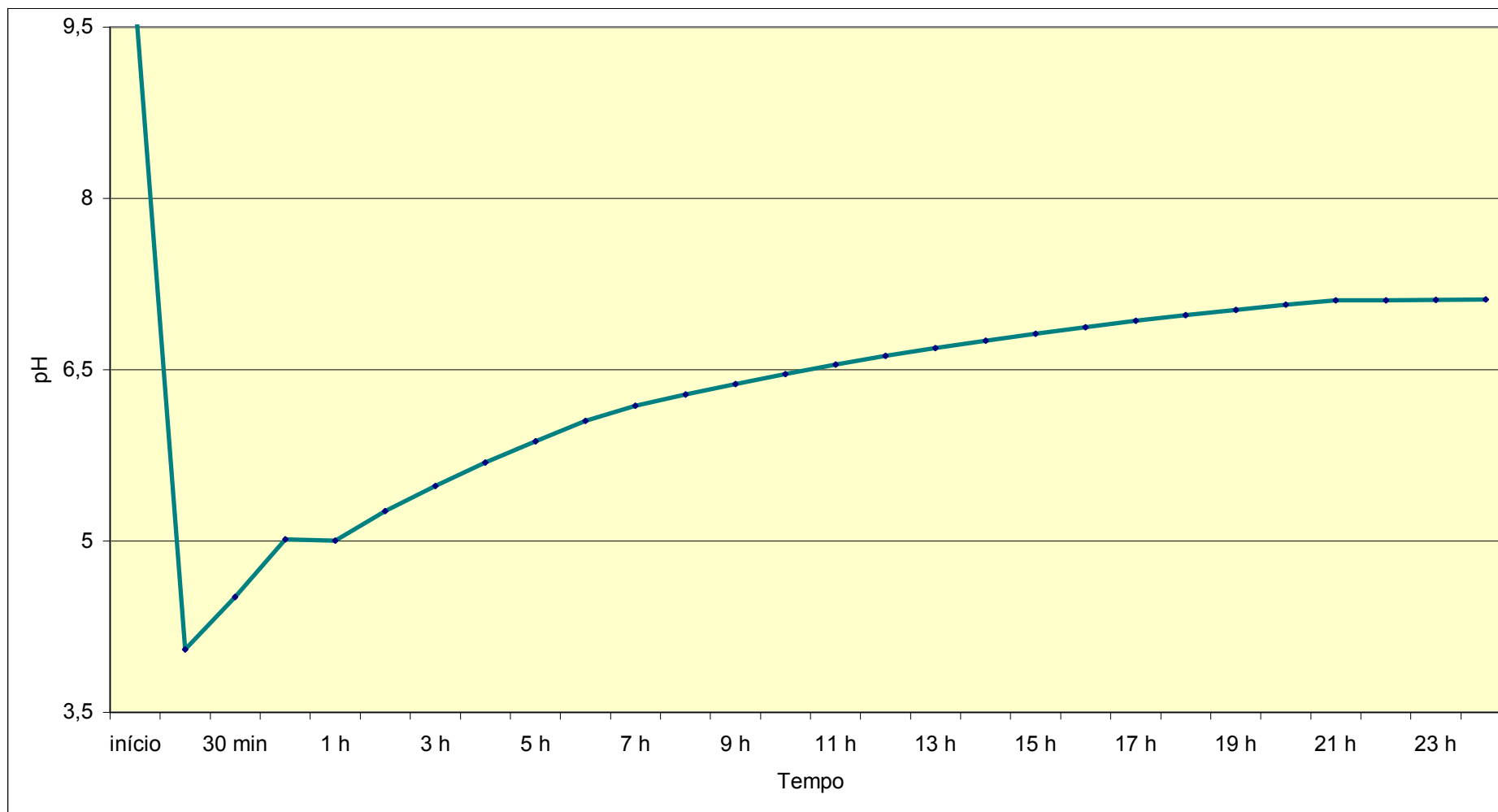


Figura 22: Monitoramento do pH durante o ensaio de lixiviação da NBR 10.005

As leituras do pH foram feitas de minuto em minuto durante o ensaio de lixiviação. A primeira leitura se deu a partir do momento em que foi adicionada a amostra de resíduo na água. Percebe-se que o pH inicial da agitação ficou em torno de 9,7 e nos primeiros 15min aumentou para 10. Após os 15 primeiros minutos, foi adicionado ácido acético até o pH ficar inferior a 5,0. Nos próximos 30min a variação do pH não superou o pH 5,0, então este não foi ajustado. Nos 60min seguintes o pH superou a marca 5,0, foi então ajustado para pH inferior a 5,0 adicionando-se ácido acético 0,5N.

Após o período de 24h de agitação, o pH manteve-se variando lentamente até a leitura final que foi de 7,1. Este valor indica que havia necessidade de prosseguir o ensaio por mais 4h, ajustando-se o pH de hora em hora.

### 3.5.6 Volume do frasco

Foi considerado, na variação deste parâmetro, o volume do frasco no agitador linear, já que para os demais equipamentos de extração, o volume do frasco é constante. Dessa forma, para o experimento, o volume de lixiviante foi de 1,6L, a velocidade adotada foi de 60 ciclos/min e o pH foi mantido em 5,0 os volumes dos frascos são de 2,0L e 3,0L.

Os resultados obtidos a partir da variação do volume do frasco no agitador linear são apresentados no Quadro 13.

Quadro 14: Concentrações no lixiviado com variação do volume do frasco

		Cádmio (mg.L <sup>-1</sup> )	Chumbo (mg.L <sup>-1</sup> )	Cromo (mg.L <sup>-1</sup> )	Níquel (mg.L <sup>-1</sup> )	Zinco (mg.L <sup>-1</sup> )
2 L	Amostra 1	170,00	32,50	18,75	152,50	147,50
	Amostra 2	177,00	32,75	18,75	150,00	150,00
	Amostra 3	175,00	32,50	18,75	152,50	142,50
3 L	Amostra 1	84,00	13,60	3,80	62,00	74,00
	Amostra 2	82,00	13,80	3,60	64,00	76,00
	Amostra 3	84,00	13,80	3,80	64,00	74,00

No próximo capítulo serão discutidos os resultados da verificação dos procedimentos e a influencia dos parâmetros que interferem na lixiviação. Na sequência, serão feitas sugestões de melhorias para o procedimento da NBR, atingindo o objetivo principal desta pesquisa.

## 4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O processo de liberação de elementos de um resíduo depende das propriedades físico-químicas do material, bem como das condições experimentais do teste. Esses resultados serão melhor avaliados quando forem determinados nos resultados dos ensaios de lixiviação os mesmos parâmetros do resíduo bruto.

Os elementos tomados como referência nos testes de lixiviação para análise dos resultados foram: Cr, Pb, Zn, Cd, Ni.

### 4.1 Expressão dos resultados

Os resultados dos ensaios de lixiviação, após as análises de metais por espectrofotometria de absorção atômica, são expressos em mg/L. Assim, levando em consideração que nesta pesquisa, os diferentes procedimentos de lixiviação são executados com diferentes volumes de lixiviante, o que poderia corresponder à variação de concentração, optou-se por transformar esses dados em mg de elemento/kg de amostra.

A Equação 2 apresenta a fórmula utilizada para a transformação dos resultados das análises em mg/l para mg/kg.

$$[ ]_{mg/kg} = \frac{[ ]_{(mg/L)} * Vol.M.L(L)}{M.A(kg)}$$

*Equação 2: Transformação de mg/l para mg/kg*

Onde:

[ ]mg/kg = Concentração mg/kg;

[ ]mg/L = Concentração da amostra de lixiviado mg/L;

Vol M. L = Volume do Meio Lixiviante(L);

M.A = Massa da Amostra (kg);

O valor obtido pela equação expressa realmente a quantidade de material que o procedimento de lixiviação consegue extrair. Este valor consiste, portanto, na quantidade de elemento potencialmente liberável em cada quilograma de resíduo (SOARES, 1994).

## **4.2 Método de avaliação dos ensaios**

A pesquisa foi baseada em quatro diferentes normas: Lixiviação de Resíduos - NBR 10.005/87 (Brasil), Standard Test Method for Shake Extraction of Mining Waste by the Synthetic Precipitation Leaching Procedure - ASTM D 6234/98 (EUA), Essai de lixiviation - AFNOR X-31-210/92 (França) e 40 - CFR - Federal Register - Chapt. 1 (07.01.93) Apêndice II da Parte 261 Método 1311 TCLP - Toxicity Characteristic Leaching Procedure (EPA - EUA).

Inicialmente as normas foram aplicadas à amostra conforme seu procedimento original, onde foram realizados os ensaios e coletados os lixiviados para posterior análise química de absorção atômica no Laboratório IPAT (Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas) de Criciúma. Os resultados das análises encontram-se no anexo 2.

Após o recebimento dos resultados das análises dos ensaios de lixiviação realizados foram calculadas as eficiências em termos de carga (mg/kg) dos diferentes procedimentos através da Equação 3:

$$\%E = 100 - 100 * \left( \frac{[ ]_{inicial} - [ ]_{final}}{[ ]_{inicial}} \right)$$

*Equação 3: Cálculo da Eficiência de Lixiviação*

Onde:

%E = Eficiência (em porcentagem);

[ ]<sub>inicial</sub> = concentração inicial contida na amostra (mg/kg);

[ ]<sub>final</sub> = concentração obtida após o ensaio de lixiviação e análise no espectrofotômetro de absorção atômica (mg/kg);

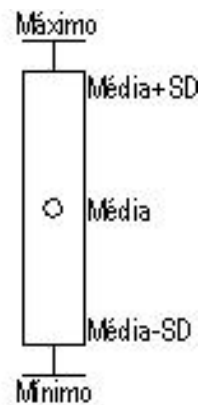
Este cálculo produzirá um valor adimensional, que será expresso em porcentagem de remoção em termos de carga, ou % potencialmente lixiviável do resíduo.

Nas condições estabelecidas, a análise dos dados obtidos com o teste de lixiviação serão apresentadas de duas maneiras. A primeira será observando-se a eficiência dos procedimentos e a segunda, será através de gráficos Boxplot.

A figura 23 apresenta como os dados estarão locados nos gráficos Boxplot . São apresentados os dados da média, média mais desvio padrão, média menos desvio padrão, valores máximos e mínimos. O desvio Padrão foi calculado pela equação 4:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

*Equação 4: Equação do Desvio Padrão*

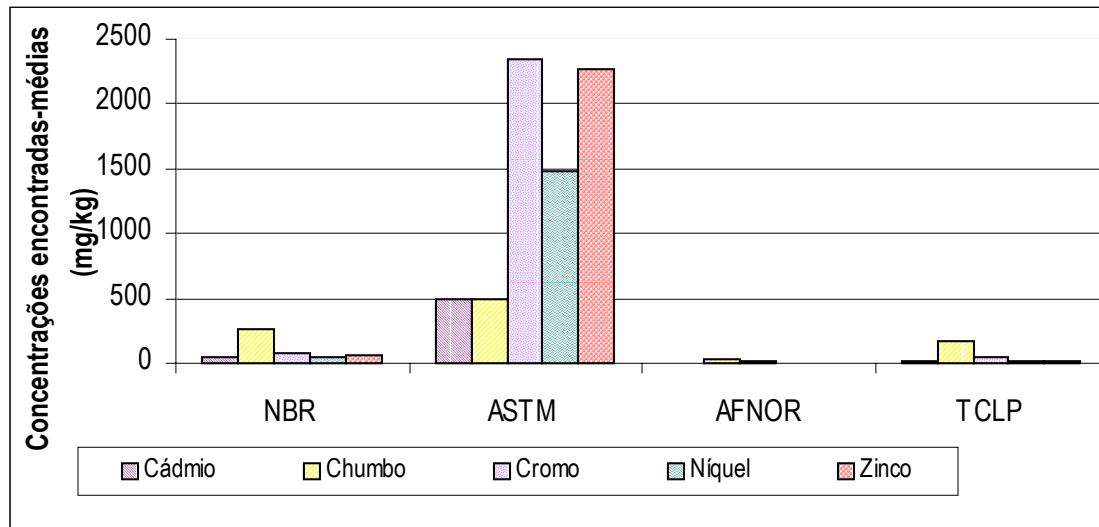


*Figura 23: Representação dos dados no gráfico Boxplot.*

### **4.3 Protocolos normalizados**

Os resultados dos ensaios são apresentados em duas etapas. Primeiramente, são apresentados os resultados com a amostra branco e a amostra resíduo. Os resultados das concentrações médias encontradas nestes lixiviados estão no anexo 3. A discussão dos resultados será finalizada apresentando a variação dos parâmetros que interferem na lixiviação dos resíduos sólidos.

Apesar da amostra ser o branco (figura 24), verifica-se uma alta concentração potencialmente liberável dos metais de interesse (cádmio, chumbo, cromo, níquel e zinco), oriundos da composição do cimento, sobretudo no protocolo proposto pela ASTM. O aumento exponencial da solubilidade em função do pH (figura 10 e 11) e as condições de agitação podem explicar este fato.



*Figura 24: Procedimentos de Lixiviação – Amostra Branco*

A figura 25, por sua vez, mostra as concentrações obtidas através da amostra resíduo, nos ensaios de lixiviação pelos diferentes procedimentos.

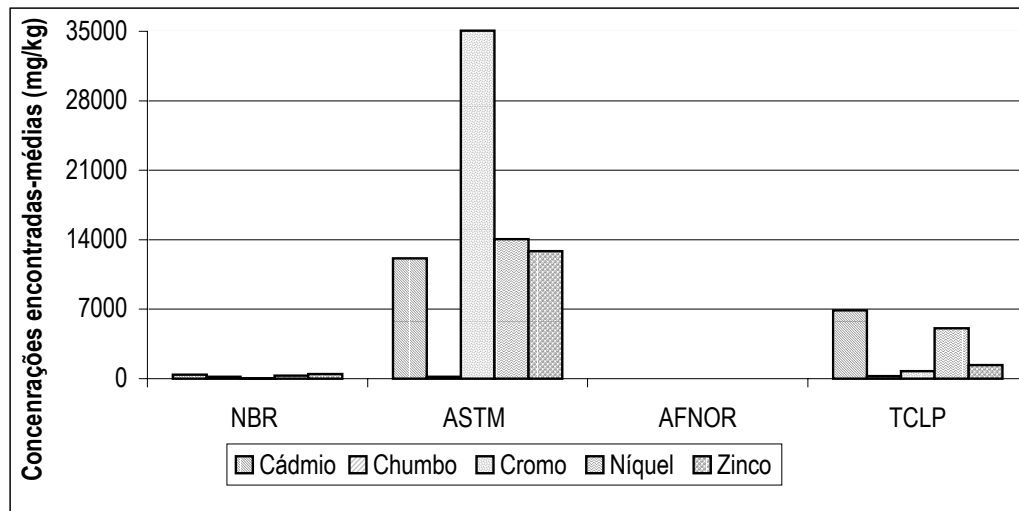


Figura 25: Procedimento de lixiviação – Amostra Resíduo

A Figura 26 apresenta os resultados das eficiências obtidos das amostras nos ensaios de lixiviação pelos diferentes procedimentos.

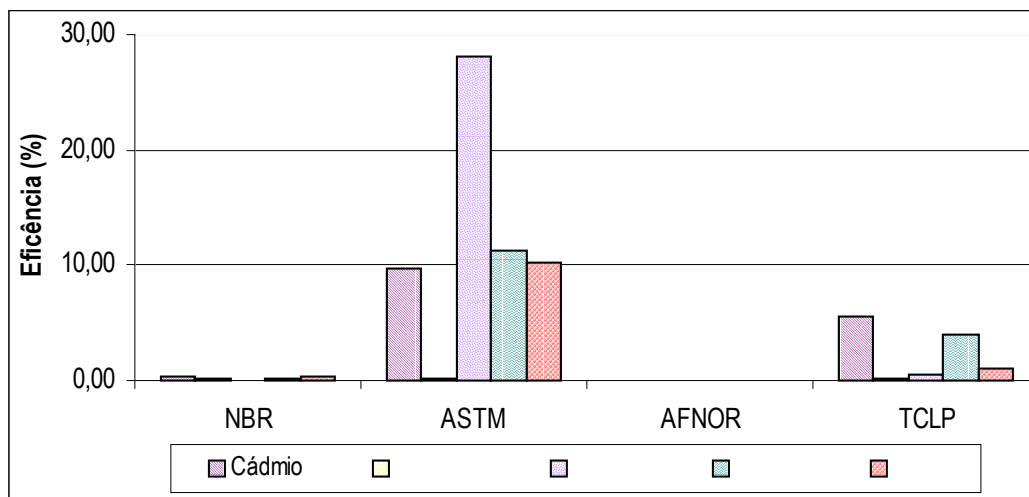


Figura 26: Procedimentos de Lixiviação – Amostra Resíduo



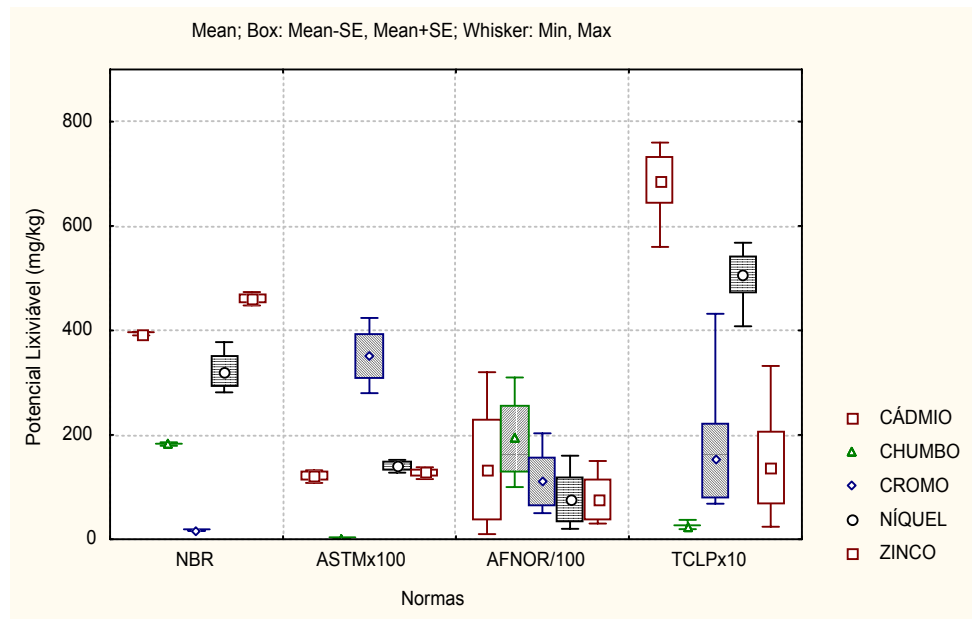


Figura 27: “Boxplot” Comparação entre normas

Observa-se nas Figuras 26 e 27 que o procedimento que mais extraiu metais da amostra foi a ASTM. Esse procedimento possui um meio lixiviante extremamente agressivo a base de ácido sulfúrico e ácido nítrico, na proporção de 60:40, respectivamente, mais comumente aplicado para extração de resíduos de minas. O gráfico Boxplot (figura 27) apresenta os valores de médias do procedimento ASTM 100 vezes maiores que os demais procedimentos. Nota-se também que os valores de máximo e mínimo são semelhantes, o que faz com que os desvios padrão seja mínimo.

O procedimento da norma TCLP mostrou eficiência na remoção dos metais da amostra. Leva-se em consideração que apesar deste procedimento apresentar uma solução lixiviante com pH ácido em torno de 3, o ensaio é finalizado com pH próximo a 6,0. O gráfico Boxplot (figura 27) apresenta valores de desvio padrão significativo e resultados de média 10 vezes menores que a ASTM, sendo o segundo procedimento mais eficiente.

A norma francesa apresentou os menores valores de médias, com desvio padrão significativo para o elemento cromo, que possui comportamento anfótero. Dessa forma, este metal foi o único extraído em quantidade significativa.

Verifica-se também que, para cada metal, o ensaio se comporta de maneira diferenciada, apesar de todos os metais terem sido colocados na amostra na mesma quantidade (4,00g). Isso é explicado devido às características específicas de cada metal e de cada procedimento.

Desta forma, o que se verifica com a comparação dos procedimentos de lixiviação, em termos de eficiência de média de solubilização é a seguinte ordem:

ASTM (EUA) > TCLP (EUA) > NBR (Brasil) > AFNOR (França)

#### 4.4 Análise da influência dos parâmetros que interferem na lixiviação

Após a aplicação dos procedimentos estabelecidos em cada uma das normas, foram variados os parâmetros especificados no capítulo anterior (cap. 3 item 3.5), tidos como principais influentes nos ensaios de lixiviação.

##### 4.4.1 Tempo

A Figura 28 mostra a diferença das eficiências de remoção no procedimento da Norma Brasileira aplicada com variação do tempo do ensaio. Os ensaios realizados durante o período de 24h apresentaram-se um pouco mais eficiente do que os realizados no período de 18h. Isso se deve ao fato de que o resíduo fica mais tempo em contato com o meio lixiviante, ocasionando maior extração.

O gráfico Boxplot (figura 29) indica que na extração há baixa variação entre os valores máximos e mínimos e estes valores muitas vezes sendo idênticos com a média. Isso faz com que haja valores de desvio padrão mínimos. Percebe-se que a média das extrações dos metais são ligeiramente superiores quando o ensaio dura 24h.

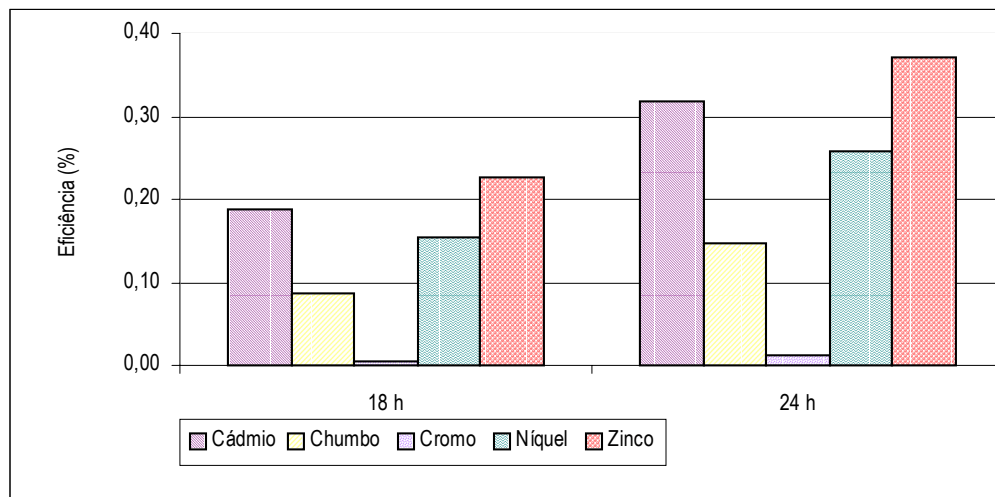


Figura 28: Eficiência do Tempo de contato – Procedimento NBR

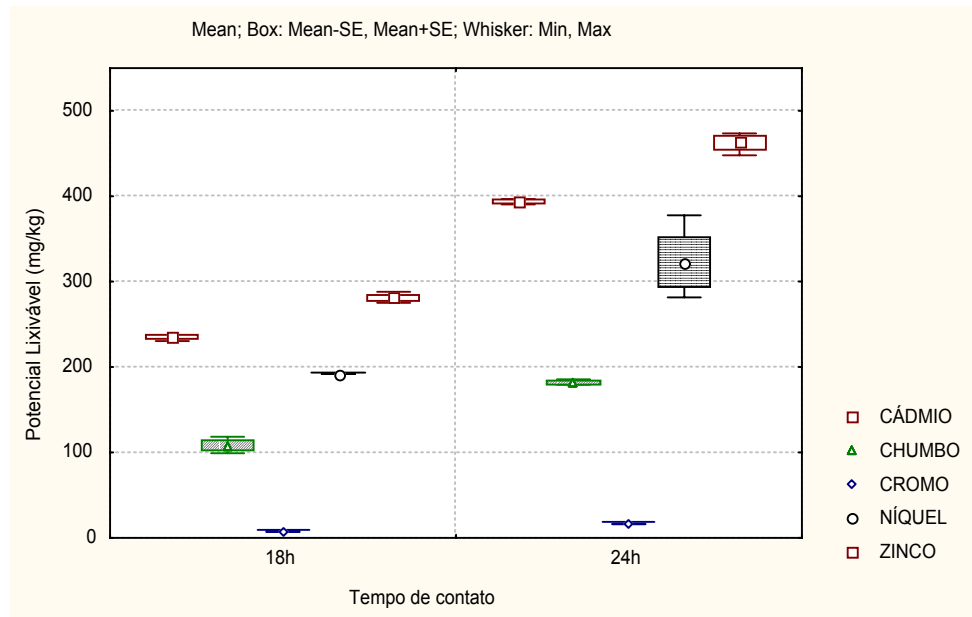


Figura 29: “Boxplot ” Comparação entre Tempos

Desta forma, o que se verifica com a comparação dos tempos de lixiviação é, em média:

24 h > 18 h

#### 4.4.2 pH

A Figura 30 mostra a diferença das eficiências de remoção no procedimento da Norma Brasileira aplicada com a mesma solução lixiviante, alterando-se apenas o pH. Neste caso, o ensaio de lixiviação foi realizado no período de 24h, controlando-se o pH em 5,0, 6,0 e 7,0 para que fosse verificada a influência das diferentes soluções.

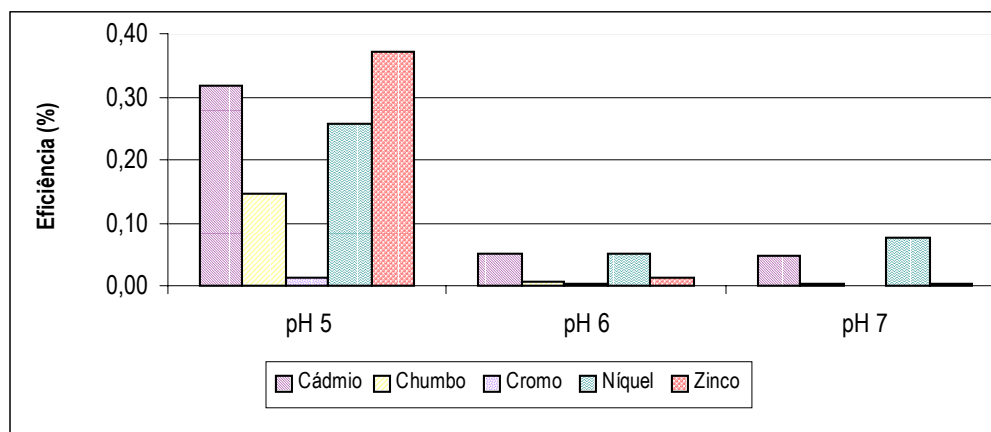


Figura 30: Eficiência de Extração com Variação de pH - Procedimento NBR

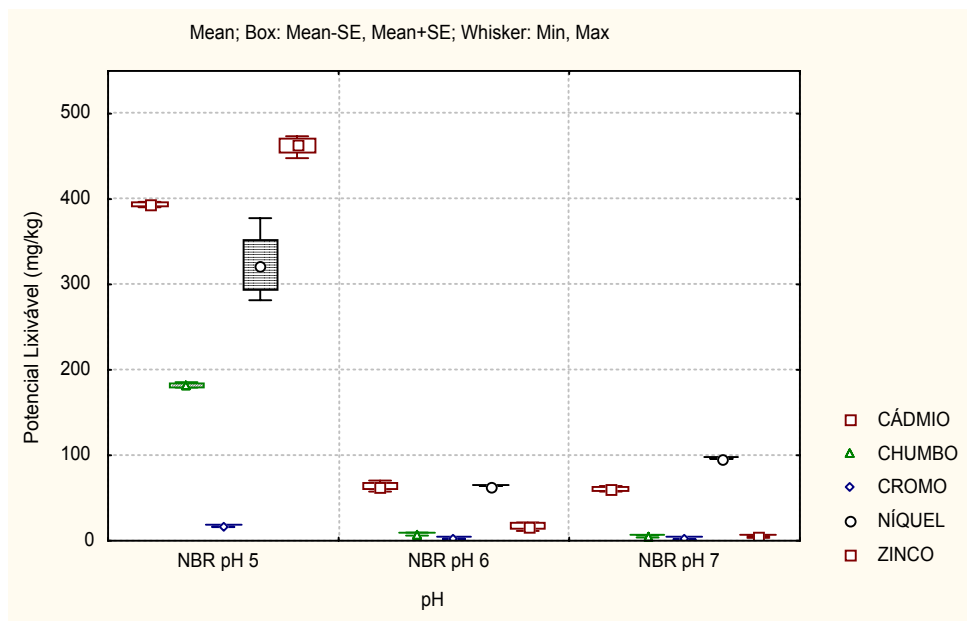


Figura 31: “Boxplot ” Comparação entre pH

Pode-se observar que o pH 5,0 mostrou-se mais eficiente na extração dos metais, já que os mesmos possuem sua maior solubilidade em pH ácido. Este fato corrobora o comportamento da solubilidade de metais em função do pH apresentado no Capítulo 3, figuras 10 e 11.

A mesma explicação se dá para a relativa semelhança de resultado com pH 6,0 e 7,0.

A figura 31 mostra que os valores de média entre as extrações com pH 6,0 e 7,0 são semelhantes e os valores de máximo e mínimo coincidem com a média, fazendo com que o desvio padrão seja semelhante ao mínimo na média das extrações. Já no pH 5,0 a média das médias de extração são superiores as extrações com os outros pHs. Desta forma, o que se verifica com a comparação dos pHs de lixiviação é, em média:

$$\text{pH } 5,0 > \text{pH } 6,0 > \text{pH } 7,0$$

#### 4.4.3 Granulometria

No ensaio de lixiviação aplicou-se ao procedimento da norma brasileira - NBR 10005 com granulometria de 4,0mm e 9,5mm. A figura 32 é apresenta a eficiência de extração com esta variação.

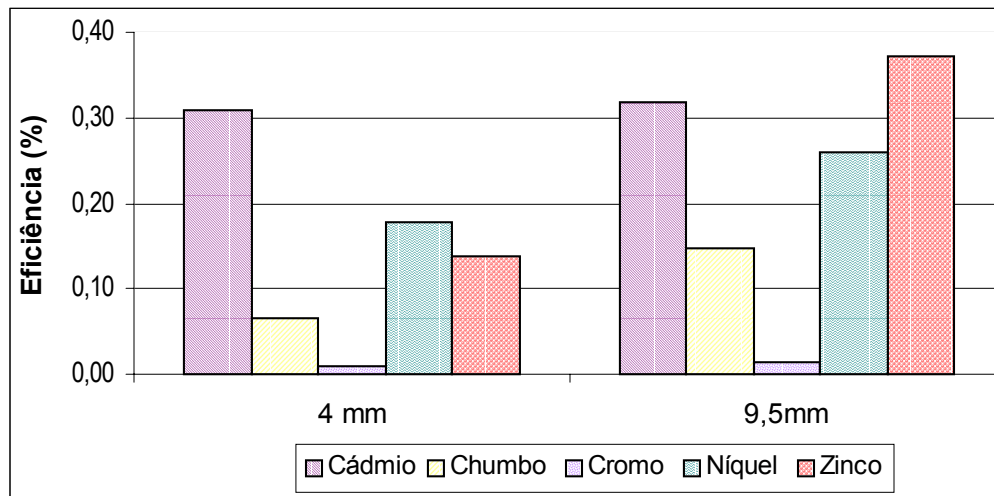


Figura 32: Eficiência com Variação na Granulometria – Procedimento NBR 10005

Houve uma influência relativamente pequena dos resultados em função da granulometria da amostra. Entretanto, a variação observada vai no sentido oposto ao esperado e proposto, por exemplo, por VAN DER SLOOT e col. (1997), que estudaram a influência do tamanho da partícula nos ensaios de lixiviação e verificaram que áreas de superfícies maiores por massa ou volume podem permitir a dissolução rápida na superfície.

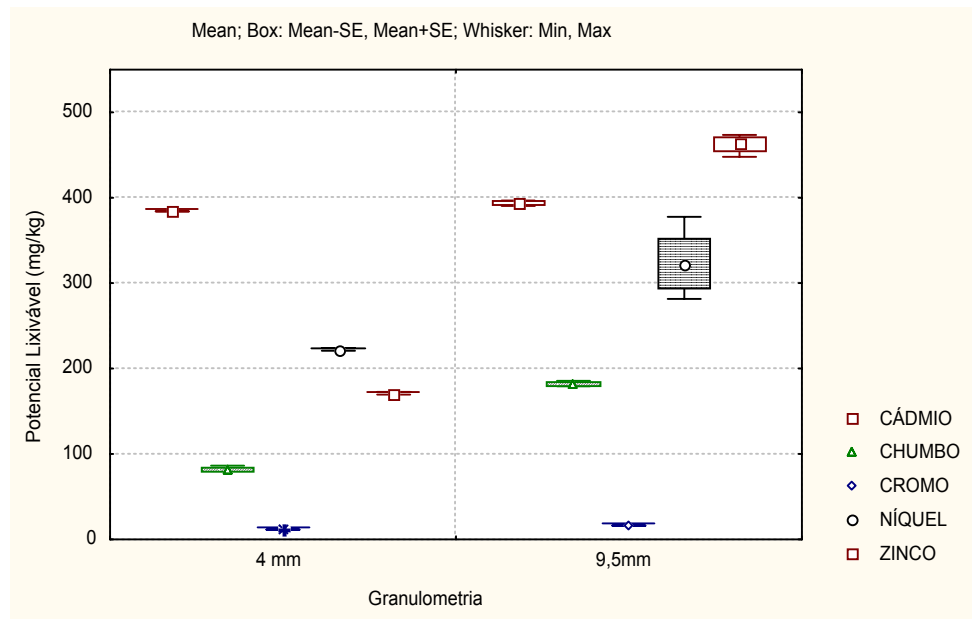


Figura 33: “Boxplot” Comparação entre granulometria

Desta forma, o que se verifica com a comparação da granulometria é, em média:

$$9,5\text{mm} \geq 4,0\text{mm}$$

#### 4.4.4 Volume da Solução Lixivante

O seguinte parâmetro alterado na NBR 10005 foi o volume do meio lixiviante. Conforme considerações feitas anteriormente, foram avaliados os volumes de 1,0, 1,6 e 2,0 litros de solução lixiviante (respectivamente, relação sólido-líquido (massa) de 1:10, 1:16 e 1:20).

Esta análise ressalta a importância de apresentar os resultados da lixiviação em mg/kg. A utilização de uma fraca relação sólido-líquido (1:20, por exemplo), às vezes pode resultar em uma menor concentração no lixiviado, dado a diluição da amostra. A transformação de unidade mencionada permite a avaliação do real potencial de solubilização.

Segundo Veron (1986), a utilização de uma forte relação (massa) sólido/líquido permite a apreciação da “ponta” de poluição imediatamente lixiviável. Por outro lado, com fracas relações pode-se determinar a quantidade limites de elementos solubilizáveis.

A Figura 34 mostra a eficiência de extração nos diferentes volumes da solução lixiviante aplicados à norma brasileira.

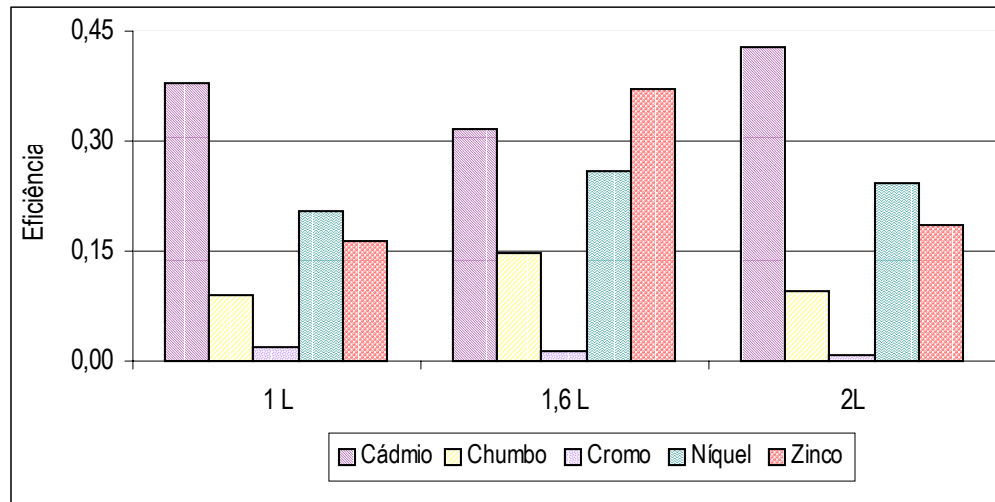


Figura 34: Eficiência com Variação do Volume de Lixivante – Procedimento NBR

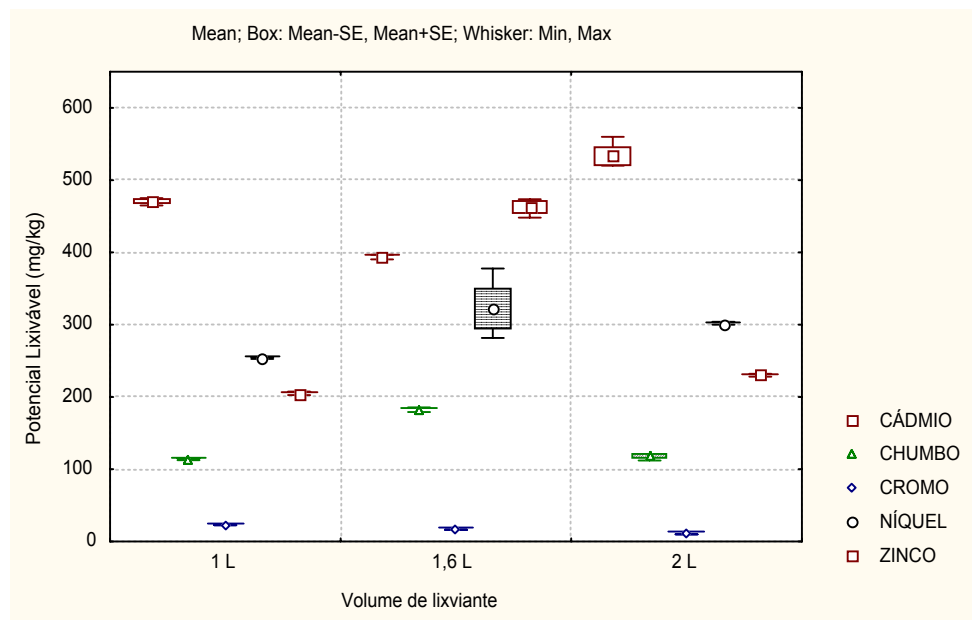


Figura 35: "Boxplot" Comparação entre Volumes de Lixivante

As médias das extrações realizadas com o volume de lixiviante de 1,0, 1,6 e 2L são apresentadas no gráfico Boxplot (figura 35). Observa-se que o volume de 2,0L superou a extração dos demais volumes, seguido por 1,0 L e 1,6 L. Os valores de desvio padrão apresentados são mínimos.

Desta forma, o que se verifica é que as melhores relações resíduo-lixiviante são:

$$1:16 > 1:20 > 1:10$$

#### 4.4.5 Modo de Agitação

Os mecanismos de agitação considerados foram, jar-test, rotacional e linear. Na Figura 36 estão plotados os valores da eficiência de cada um deles. Verifica-se que há uma grande eficiência do agitador rotacional em comparação com os demais modos de agitação. Este sistema produz uma grande agitação entre as partículas do resíduo, fazendo com que aumente a ação mecânica da água e do próprio recipiente sobre a amostra.

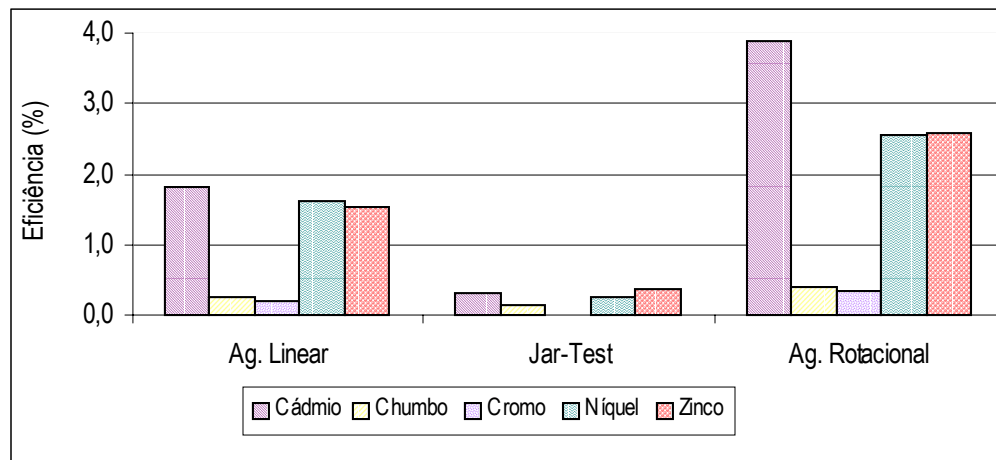


Figura 36: Eficiência de Extração com Variação do Método de Agitação – Procedimento NBR 10005

O agitador linear apresentou a segunda melhor eficiência, garantindo também uma agitação grande entre as partículas, porém inferior ao anterior, visto que o movimento ocorrer em apenas uma dimensão.



O modo de agitação Jar-test é a modalidade que movimenta apenas o líquido extrator, não movimentando as partículas do resíduo. Por esta razão, há uma ação mecânica reduzida sobre as partículas e se apresenta como modo de extração menos eficiente que os demais.

Este fato é verificado também no Gráfico Boxplot (figura 37), onde os valores médios do jar-test são inferiores aos demais modos de agitação apresentando valores de máximo e mínimo com variação pouco significativa.

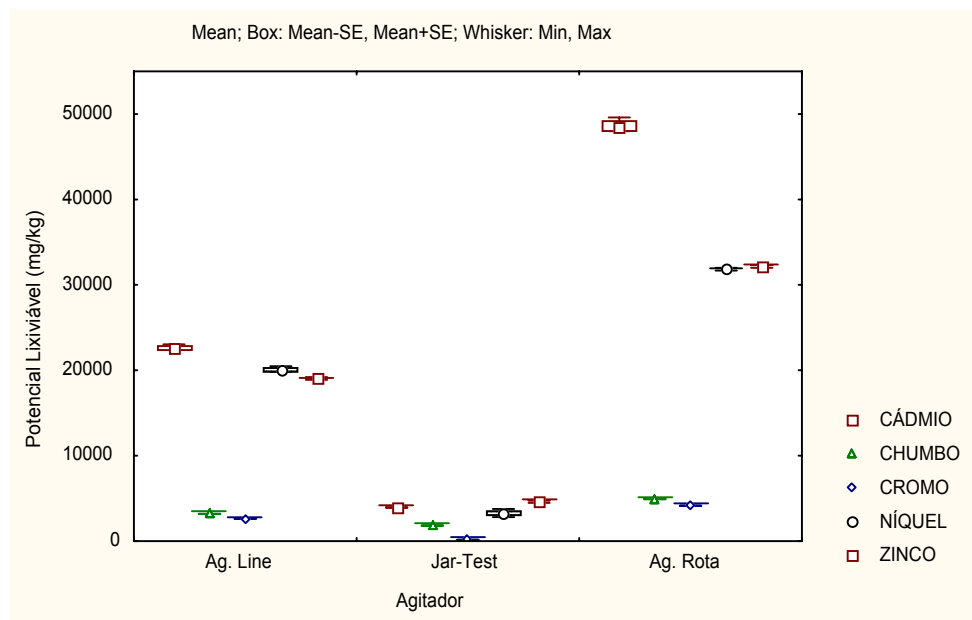


Figura 37: “Boxplot” Comparação entre Modo de Agitação

Desta forma, o que se verifica com a comparação dos agitadores é:

Rotacional > Linear > Jar-Test

#### 4.4.6 Tamanho do Frasco – Agitador Linear

Na Figura 38, a norma brasileira foi aplicada alterando-se o tamanho do frasco utilizando-se o agitador linear. Observa-se que o tamanho do frasco tem influência na eficiência da liberação de material. Neste modo de agitação

linear, ao qual o ensaio foi submetido, o fluido movimenta-se de um lado ao outro do frasco no sentido longitudinal, fazendo com que haja uma maior distância entre a abertura e o fundo do frasco, dependendo do seu volume.

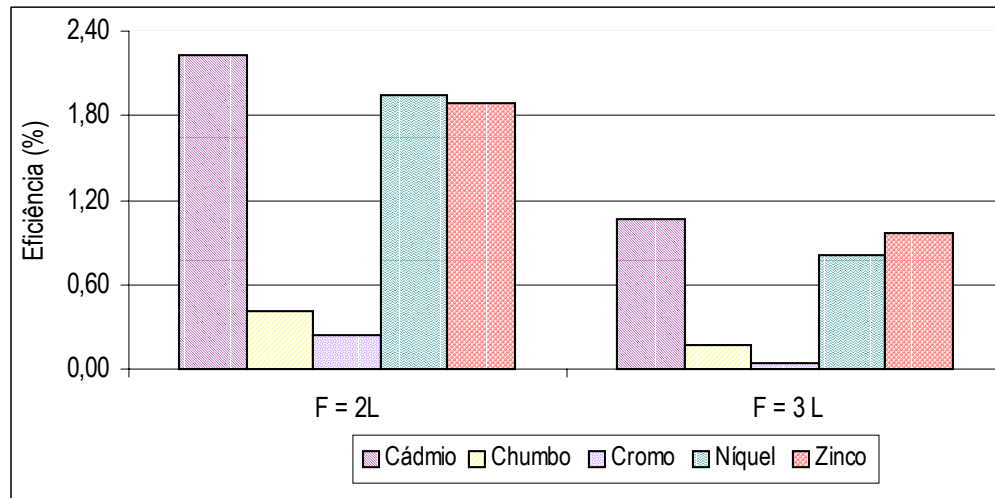


Figura 38: Extração com Variação do Tamanho do Frasco no Agitador Linear – Procedimento NBR

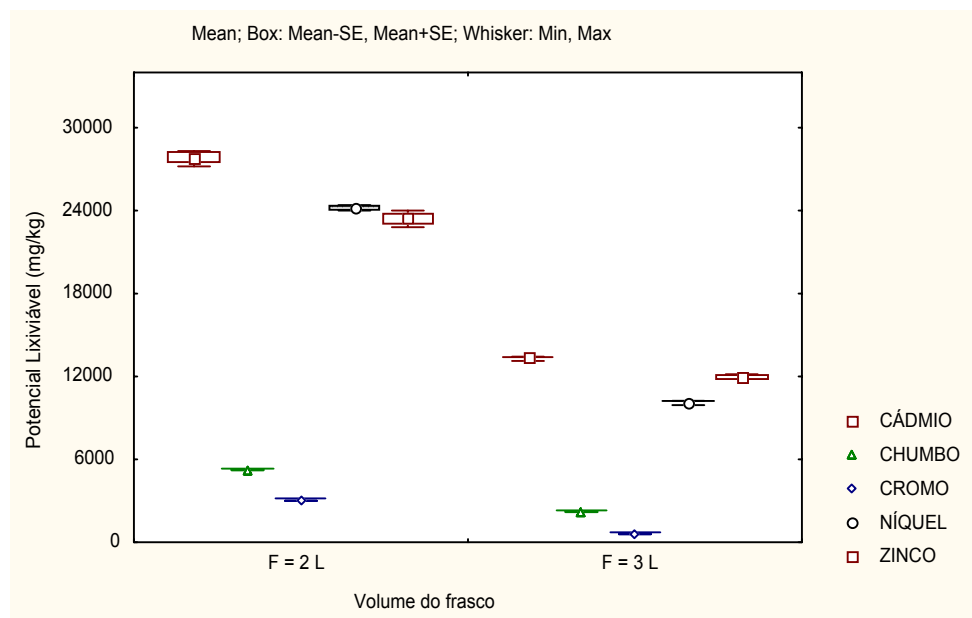


Figura 39: "Boxplot" Comparação entre volume do frasco

As médias do ensaio de lixiviação realizado com o frasco de 2,0L foram superiores as médias dos frascos de 3,0L, isso é visível na figura 39, o gráfico Boxplot.

\*\*\*\*\*

A partir das informações da discussão dos resultados, há subsídios para a reavaliação do atual processo de lixiviação de resíduos, para efeito de caracterização e classificação e seu potencial de contaminação.

- 1) Os ensaios de lixiviação que apresentaram melhores desempenho são: ASTM, TCLP, AFNOR e NBR
- 2) A influência dos parâmetros sobre a NBR se dá conforme quadro 14:

*Quadro 15: Resumo da avaliação dos parâmetros*

Parâmetro	Cd	Pb	Cr	Ni	Zn
<b>PH</b>	pH 5 ↑* 900% em relação ao pH 6 e 1060% ao pH7	pH 5 ↑ 2300% em relação ao pH 6 e 3700% ao pH7	pH 5 ↑ 2400% em relação ao pH 6 e 2980% ao pH7	pH 5 ↑ 800% em relação ao pH 6 e ↓† 430% ao pH7	pH 5 ↑ 3000% em relação ao pH 6 e 11100% ao pH7
<b>Granulometria</b>	9,5mm ↑ 3% em relação à 4mm	9,5mm ↑ 1,2% em relação à 4mm	9,5mm ↑ 42% em relação à 4mm	9,5mm ↑ 37% em relação à 4mm	9,5mm ↑ 190% em relação à 4mm
<b>Tempo</b>	24 h ↑ 70% em relação a 18 h	24 h ↑ 85% em relação a 18 h	24 h ↑ 130% em relação a 18 h	24 h ↑ 66% em relação a 18 h	24 h ↑ 66% em relação a 18 h
<b>Volume do Lixivante</b>	2 L ↑ 14% em relação a 1 L e 36% a 1,6L	2 L ↑ 6% em relação a 1 L e ↓ 50% a 1,6L	2 L ↓ 120% em relação a 1 L e ↓ 65% a 1,6L	2 L ↑ 20% em relação a 1 L e ↓ 6% a 1,6L	2 L ↑ 11% em relação a 1 L e ↓ 100 % a 1,6L
<b>Agitador</b>	Ag. R† ↑ 100% em relação Ag. L§ e 1100% a Ag. JT**	Ag. R ↑ 55% em relação Ag. L e 180% a Ag. JT	Ag. R ↑ 60% em relação Ag. L e 2600% a Ag. JT	Ag. R ↑ 140% em relação Ag. L e 950% a Ag. JT	Ag. R ↑ 70% em relação Ag. L e 7900% a Ag. JT
<b>Volume do frasco</b>	F2L ↑ 100% em relação ao F3L	F2L ↑ 140% em relação ao F3L	F2L ↑ 400% em relação ao F3L	F2L ↑ 140% em relação ao F3L	F2L ↑ 95% em relação ao F3L

\* Aumentou

† Diminuiu

‡ Agitador Rotacional

§ Agitador Linear

\*\* Agitador Jar-test

Tendo como base esses parâmetros operacionais, pode-se propor um procedimento a fim de aportar melhorias para a norma brasileira.

Os resultados da variação destes parâmetros serão importantes para sugerir melhorias no atual procedimento de lixiviação brasileiro.

## **5 AVALIAÇÃO DA NBR 10.005**

A atual NBR 10005 da ABNT, foi criada em 1986, regulamentada em 1987 e teve suas origens no Projeto 01:063.02-002 de 1986, onde foi analisado pelo Comitê CB-01 - Comitê Brasileiro de Mineração e Metalurgia e pela comissão CE-01:063.02 - Comissão de Estudo de Amostragem, Ensaios e Classificação de Resíduos Industriais.

Ela foi baseada na norma da ABNT, NB 174 - Norma para amostragem de petróleo e produtos derivados e na AWWA - APHA - WPCF Standard Methods for the Examination of Waste and Water.

O protocolo nacional é, entretanto, de difícil interpretação, incompleto e com deficiências operacionais.

O objetivo deste capítulo consiste em analisar criticamente a norma brasileira a luz dos procedimentos e resultados verificados anteriormente. Para tanto, primeiramente serão compilados e comparados os principais parâmetros operacionais de cada um dos protocolos utilizados.

### ***5.1 Análise Comparativa De Procedimentos De Lixiviação***

A análise comparativa entre as normas utilizadas considera seus objetivos, procedimentos e resultados. Entre outros, serão avaliados o meio lixiviante, controle de pH e método, tempo de agitação e velocidade de agitação.

#### **5.1.1 Objetivos dos protocolos**

O Quadro 16 apresenta as diferentes normas e seus objetivos. Percebe-se que cada norma é destinada a ensaios de lixiviação com finalidades específicas para cada caso.

*Quadro 16: Comparação entre os objetivos das normas*

<b>Normas</b>	<b>Objetivo</b>
<b>NBR 10.005/87</b>	Fixar as condições exigíveis para lixiviação de resíduos tendo em vista a sua classificação.
<b>TCLP</b>	Determinar a mobilidade de substâncias orgânicas e inorgânicas, presentes em resíduos líquidos, sólidos e multifásicos.
<b>ASTM D 6234/98</b>	Descrever o procedimento para executar uma extração de uma amostra de resíduo.
<b>AFNOR X31-210/92</b>	Obter, em condições definidas, a fração solubilizada de uma amostra de resíduo em soluções aquosas que servem para caracterizações analíticas.

A norma brasileira define as condições do teste de lixiviação com o objetivo de classificar os resíduos. Essa norma vem auxiliar a NBR 10.004 na classificação dos resíduos, quando esses não apresentam características reativas, inflamáveis, patogênicas e corrosivas.

O procedimento TCLP consegue definir claramente no seu objetivo, qual é sua função e para qual tipo de resíduo ele é aplicável.

A ASTM descreve um procedimento de extração para os resíduos de minas. Esse procedimento não descrever as exigências analíticas associadas a sua aplicação.

Já a norma francesa permite a obtenção, em condições definidas, da fração solubilizada de uma amostra de resíduo em soluções aquosas que servem para caracterizações analíticas.

A definição dos objetivos da lixiviação é um fator primordial para especificar as condições de ensaio. Assim, se a finalidade é avaliar o conteúdo total de composições químicas, talvez a lixiviação não seja o melhor procedimento. Se for representar uma condição real, esta última deve estar suficientemente caracterizada para então aplicar os parâmetros ao ensaio (extração seletiva). Caso seja para um controle de conformidade ou definição de referência, o que um protocolo deve perseguir é um padrão, não necessariamente representativo de uma realidade de campo. Neste caso, a maior discussão recairá sobre quais as bases de comparação (limites máximos de solubilidade) a partir do protocolo adotado.

Assim sendo, a busca de tal padrão deve garantir que haja solubilização de composições químicas presentes e seja de fácil execução e reprodutibilidade.

### 5.1.2 Parâmetros operacionais

Os Quadros 17 e 18 apresentam a comparação entre os parâmetros operacionais das diferentes normas consideradas. Nele, pode-se observar as diferenças entre o meio de extração, equipamento, velocidade de agitação e controle de pH, granulometria e volume de lixiviante.

*Quadro 17: Comparação entre os parâmetros operacionais*

Normas	Parâmetros Operacionais				
	Meio de extração e características específicas	Aparelho	Controle de pH	Volume do frasco	Temperatura
<b>NBR 10.005/87</b>	Água deionizada, pH $\leq 5$ , 24h, com agitação	Agitador Jar- test	Ácido acético	Não tem	Ambiente
<b>TCLP</b>	Fluído de extração, pH $< 5$ , 18h, com agitação.	Agitador rotacional	Ácido clorídrico e ácido acético	2000 mL	20 $\pm$ 5°C
<b>ASTM D 6234/98</b>	Fluído de extração, pH $< 5$ , massa pulverizada, 18h, com agitação.	Agitador rotacional	Ácido sulfúrico e ácido nítrico	2000 mL	20 $\pm$ 5°C
<b>AFNOR X31-210/92</b>	Água desmineralizada, 24h, com agitação.	Agitador linear	Não tem	2:1 e $d_{int}=100\text{mm}$	20 $\pm$ 5°C

Nota-se que apesar de aparentemente iguais os meios de extração das normas ASTM e TCLP, os fluídos de extração são diferentes. O meio de extração faz com que essas normas forneçam resultados diferentes.

No TCLP é usado fluídos de extração a base de ácido acético com pH inferior a 5,0 e com agitação contínua por 18 horas no agitador rotacional. Esse procedimento possui fluídos de extração que serão utilizados dependendo da qualidade e alcalinidade do resíduo.

Na norma da ASTM, é utilizado o fluído à base de ácido sulfúrico e ácido nítrico, com pH  $< 1,0$ , a agitação do material é constante, no agitador linear, a uma velocidade de 30rpm durante 18h. O ensaio é realizado em condições de temperatura de aproximadamente 20°C.

As normas estipulam um fluído de extração inicial com pH definido, com exceção da norma francesa onde não faz controle de pH durante o período de extração

A norma brasileira usa para o controle de pH o ácido acético. O pH do lixiviante é controlado no início da agitação. A agitação é mecânica através de pás giratórias, sem velocidade definida, pelo período de 24 horas, podendo se estender por mais 4 horas caso o pH da solução lixiviante for superior a 5,0.

A velocidade de agitação é definida nas normas internacionais, enquanto a norma brasileira deixa em aberto este parâmetro. Este fato pode ter influência nos resultados devido a possibilidade de uma maior ação mecânica do líquido sobre as partículas sólidas da amostra. Do mesmo modo, o procedimento nacional não especifica volume do frasco onde será realizada a agitação.

*Quadro 18: Comparação entre as características do resíduo e modo de contato*

Norma	Modo de Contato solução/resíduo		Características do Resíduo		
	Tipo de Agitação	Velocidade	Massa	Granulometria	Tratamento Prévio
<b>NBR 10.005/87</b>	Mecânica com Pás Giratórias	Não Definido	100g	9,5 mm	Moagem / trituração
<b>TCLP</b>	Rotativa	30 rpm	100g	9,5 mm	Moagem / trituração
<b>ASTM D 6234/98</b>	Rotativa	30 rpm	100g	9,5 mm	Moagem / trituração
<b>AFNOR X31-210/92</b>	Movimento Alternado Linear	30 ciclos/min	100g	4,0 mm	Moagem / trituração

No quadro anterior, observa-se que há uma grande semelhança entre as características do resíduo, enquanto o modo de contato solução/resíduo apresenta-se diferente.

A expressão dos resultados nos procedimentos da NBR, ASTM e TCLP é feito em mg/L, enquanto a AFNOR é em mg/kg de amostra.

Na aplicação dos protocolos, observou-se também a facilidade de realização dos ensaios. O procedimento da NBR requer atenção nas primeiras horas, e o controle contínuo de pH. A filtração se dá de forma relativamente rápida, pois não há mistura significativa da amostra com o lixiviante. O TCLP requer atenção e cuidados especiais (aquecimento, aclimação, agitação magnética) antes do início do ensaio. Esse fato faz com que o ensaio se torne mais lento e dificultoso. A filtração se dá de forma lenta. Após a preparação do fluido de extração, que requer cuidados especiais devido a sua toxicidade. O procedimento ASTM é relativamente simples de execução, uma vez colocado em agitação. Este procedimento torna-se extremamente dificultoso na hora da filtrar, devido a grande



quantidade de finos gerados na agitação, necessitando da passagem do lixiviado por uma centrífuga para auxiliar a filtração do material. O AFNOR é o procedimento de execução mais simples e com a maior facilidade de execução.

Essas diferenças são essenciais na observação dos procedimentos a fim de propor melhorias da aplicabilidade da norma brasileira, tornando-a de forma mais clara e objetiva.

## **5.2 Observações para a Norma Brasileira**

A falta de especificações (velocidade indefinida, volume do frasco) e demais dificuldades durante a realização dos ensaios de lixiviação pela norma brasileira serão aqui discutidas, não considerando, porém, os processos de separação das fases do resíduo, quando esse possuir fase sólida e líquida.

Conforme apresentado no capítulo anterior, Procedimento experimental, o Quadro 16 destaca os melhores resultados para os parâmetros avaliados. A partir destes parâmetros é feita a sugestão de melhoria da NBR 10.005, com a discussão de todos os itens da norma que fazem parte do procedimento.

*1. Objetivo: “Esta Norma fixa as condições exigíveis para lixiviação de resíduos tendo em vista a sua classificação”.*

O objetivo desta norma deve ser ampliado, fixando condições exigíveis para testes de lixiviação tendo em vista a classificação de resíduos sólidos ou solidificados. Além disso, o ensaio de lixiviação deve fornecer informações sobre os limites de solubilidade de um resíduo, o seu potencial poluidor, visto o seu objetivo ser específico.

*2. Definições: “Para efeito desta Norma são adotadas as definições: Diluição - ato ou efeito de diminuir a concentração de uma substância mediante a adição de um solvente adequado. Lixiviação - Operação de separar certas substâncias contidas nos resíduos industriais por meio de lavagem ou percolação”.*

Nas definições a NBR devem ser incluídas outras para complementar o entendimento do executor, como *Arraste*: Operação de separação de um constituinte de uma mistura por meio de uma corrente de fluido que passa no meio da mistura; *Conteúdo Total*: quantidade total de um constituinte de referência que compõe uma amostra; *Dessorção*: efeito de remoção de um material absorvido/adsorvido por um processo químico; *Diluição*: efeito de diminuir a concentração de uma substância mediante a adição de um solvente conveniente; *Lixiviação*: extração de matérias solúveis, por meio de solvente adequado, contidas ou fixadas sobre uma matriz sólida; *Percolação*: Operação de passagem de um líquido através de um meio para filtrá-lo ou para extrair substâncias desse meio.

### **4. Condições Gerais**

#### **“4.1. Equipamento:**

*O equipamento a utilizar é o seguinte:*

- a) *agitador do tipo utilizado no "jar-test" ou similar que seja capaz de:*
- *Evitar estratificação da amostra durante a agitação;*
  - *Submeter todas as partículas da amostra ao contato com o líquido extrator;*
  - *Garantir agitação homogênea durante o período de funcionamento do agitador.*

Uma norma deve ser precisa em suas especificações, fato que não ocorre na alínea "a". Por esta razão recomenda-se que o equipamento utilizado para o procedimento de extração seja um agitador rotacional, trabalhando a 30 rpm com frascos de 2 litros (+ 20% de volume livre). Este equipamento forneceu informações de eficiência superior nesta pesquisa ( ver quadro 16) de 100% em relação ao agitador linear e 1100% ao agitador jar-test para o cádmio; 55% em relação agitador linear e 180% a agitador jar-test para o chumbo; 60% em relação agitador linear e 2600% a agitador jar-test para o cromo; 140% em relação agitador linear e 950% a agitador jar-test para o níquel e 70% em relação agitador linear e 7900% a agitador jar-test para o zinco. Deve conter nesta norma também informações sobre a velocidade de agitação ao qual o resíduo deve ser submetido, e sobre o volume do frasco.

- b) *medidor eletrométrico de pH com sub-divisores de 0,1 unidade da escala de leitura;*  
 c) *aparelho de filtração a vácuo, com filtro de 0.45  $\mu$ m;*  
 d) *centrifuga para líquido de difícil filtração;*  
 e) *peneira com abertura de 9,5 mm;*  
*Balança com precisão de  $\pm 0,01$  g.*

4.2. *Amostragem de campo: Devem ser considerados os procedimentos da NBR 10007.*

4.3. *Amostra de laboratório:*

4.3.1. *Na amostra de laboratório deve ser observada a Figura 1.*

4.3.2. *Pesar a amostra de laboratório. Esta deve conter, no mínimo, 100 g de massa úmida (mir - massa total inicial do procedimento).*

Os itens 4.2 a 4.3.2 não seriam alterados.

4.3.3. *Se a amostra de laboratório contiver fase líquida, esta deve ser separada da amostra através de equipamento de filtração que permita a separação de todas as partículas de diâmetro igual ou superior a 0,45  $\mu$ m, obedecendo-se o seguinte procedimento:*

a) *montar o conjunto de filtros e pré-filtros, colocando a membrana de 0,45  $\mu$ m no suporte e por sobre esta, os filtros em ordem crescente de porosidade;*

b) *deixar o resíduo decantar antes de passá-lo pelos filtros;*

*Nota: Os resíduos que decantam vagarosamente devem ser centrifugados.*

c) *passar pelo filtro a fase líquida obtida e transferir o resto do material para o filtro e aplicar vácuo ou pressão (70 - 106 kPa) até que toda a fase líquida remanescente passe pelo filtro. Essa situação será verificada quando o ar ou gás de pressurização passar pela membrana, Se esta situação não for atingida, deve-se aumentar vagarosamente a pressão ou vácuo em incrementos de 70 kPa até atingir 528 kPa e parar a filtração quando não houver mais passagem de líquido. A fase líquida assim obtida deve ser manipulada de acordo com os métodos de preservação de cada parâmetro a ser avaliado, devendo ser estocada a 40°C para posterior utilização;*

*Nota: Se a fração líquida não filtrar, a amostra será enviada por inteiro para extração.*

d) *remover a fase sólida e o meio filtrante e sem secar, pesar o conjunto,*

A massa sólida de resíduo é calculada pela diferença entre a massa determinada nesta etapa e a massa dos filtros;  
 e) se a massa sólida de resíduo obtida aparentar ser superior a 0,5% da massa inicial, determinar o teor de sólidos suspensos (Ss) obedecendo ao seguinte procedimento,  
 Secar o conjunto a 800°C até que obtenha duas pesagens sucessivas iguais;  
 Calcular a porcentagem de sólidos suspensos pela fórmula (equação 5):

$$S_s = \frac{(mrf - mf) * 100}{mir}$$

*Equação 5: Cálculo da porcentagem dos sólidos suspensos*

Onde:

Ss = porcentagem dos sólidos suspensos

mrf = massa seca do conjunto filtro mais resíduo, em g

mf = tara do filtro, em g

mir = massa inicial do resíduo, em g

Se o valor de Ss for menor que 0,5%, deve-se descartar o sólido e o líquido já obtidos, retirar uma nova amostra e enviá-la diretamente para análise.

O item 4.3.3 da norma descreve o procedimento de separação das fases do resíduo. Nesta análise será abordado apenas referente à letra f.

f) o material obtido na alínea “d” deve ser analisado quando a sua granulometria. Se o material possuir uma área específica igual ou superior a 3,1 cm²/g de resíduo ou passar em peneira de malha de 9,5 mm pode-se enviá-lo para a etapa de extração descrita em 5.3. caso possua uma área inferior ou não passar na peneira de 9,5mm, a amostra deve ser cortada ou quebrada até que se atenda os requisitos acima.

O resíduo deverá ter granulometria de 9,5mm (passar na peneira ASTM nº 100), onde o material triturado garante a maior área de contato entre o líquido extrator e a fração sólida do resíduo.

4.3.4. Se a amostra não contiver fase líquida, deve ser obedecido o procedimento de 4.3.3, alínea “f”.

O item 4.3.4 este item já foi mencionado anteriormente, podendo ser excluído.

4.3.5. Se a amostra a ser ensaiada for constituída de partes monolíticas ou material encapsulado, deve ser submetida previamente à compactação de acordo com o procedimento descrito no Anexo.

O item 4.3.5 deveria permanecer com a mesma redação.

## 5. Condições específicas.

5.1. Caso haja suspeita da presença de sulfetos ou cianetos na amostra a lixiviação deve ser realizada após a determinação destes compostos na amostra bruta e verificação da inexistência de risco aos operadores.

5.2. Caso se pretenda utilizar este teste para determinação de parâmetros de projeto, porém em condições diferentes dos explicitados nesta Norma (pH ou tipo de ácido), os padrões constantes do Anexo G - Listagem nº 7 de 1:63-02-001 - Resíduos Sólidos - Classificação, não serão válidos.

Os itens 5.1 e 5.2 devem estar no início da norma.

5.3 A fase sólida obtida em 4.3-3, alínea “d” deve ser passada para o extrator, devendo ser adicionada água deionizada a massa na proporção de 16:1. A massa do sólido é calculada pela fórmula (equação 6).

$$m = mf - mt$$

Equação 6: Cálculo da massa do sólido

Onde:

*m*= massa úmida dos sólidos a ser carregado no extrator, em g.

*mt*= massa úmida dos sólidos e filtros, em g.

*mf*= tara dos filtros, em g

5.4. Após iniciar a agitação, ajusta o pH. Se este for inferior ou igual a 5,0, não deve ser alterado; se for superior a 5,0, deve ser corrigido para  $(5,0 \pm 0,2)$  mediante a adição de ácido acético 0,5N.

Assim que a amostra é adicionada ao líquido extrator e iniciada a agitação (tempo  $\leq 1$ min) ajustar o pH. A figura 22 no capítulo 3 mostra que desde o início da agitação já se dá a homogeneização da amostra com o solvente, podendo-se assim, estipular o controle do pH desde o início da agitação (tempo  $\leq 1$ min). Se o pH diferente de 5,0, deve ser corrigido para  $5,0 \pm 0,2$  mediante a adição de ácido acético 0,5N ou hidróxido de sódio 0,5N. No meio químico, não é atual utilizar a normalidade para concentração de soluções, mas a molaridade, dessa forma, deve-se observar a equivalência.

Deve ser avaliado o volume final de solução para o cálculo da concentração (mg/kg).

*Nota:* O ácido acético foi utilizado para simular as condições inadequadas mais comuns de deposição onde resíduos são colocados em conjunto com resíduos orgânicos domiciliares em lixões. Essa forma de deposição é uma condição de periculosidade de resíduo conforme NBR 10004 - Resíduos Sólidos - Classificação.

5.5. Iniciada a agitação, o pH deve ser medido em 3 etapas. A primeira após 15min, a segunda após 30 min e a terceira após 60 min, contados a partir do final da etapa anterior. Se houver variação do pH em qualquer uma das etapas, deve-se corrigir para  $(5,0 \pm 0,2)$  e repetir essa etapa até que a variação do pH seja igual ou inferior a 0,5 unidades. Se não houver variações, são desnecessárias novas medições até o final da agitação.

A nota deve ser suprimida, pois segundo ROCCA, (1993), apesar das diversas técnicas de ensaios de lixiviação disponíveis, nenhuma é capaz de reproduzir as condições encontradas na natureza. Item 5.5 deve ser alterado para: após o início da agitação e correção do pH inicial, o pH deve ser medido em 3 etapas. A primeira aos 15min, a segunda após 30 min e a terceira após 60min, contados a partir do final da etapa anterior. Se houver variação do pH

em qualquer um das etapas, deve-se corrigir para  $5,0 \pm 0,2$  e repetir essa etapa até que a variação do pH seja igual ou inferior a 0,5 unidade. Se não houver variações, são desnecessárias novas medições até o final da agitação. A quantidade de ácido acético ou hidróxido de sódio adicionado durante o controle de pH no ensaio, deve ser registrada.

*Nota: A quantidade máxima de ácido a ser utilizado durante a operação deve ser de 4,0 ml/g do material sólido da amostra (m), mesmo que as condições de pH não sejam atingidas.*

A nota poderia ser suprimida.

*5.6. Após a correção inicial do pH, a mistura é agitada por um período de 24h, que se pode estender até 28h.*

*5.7 Após 24 h de agitação, se a quantidade de ácido utilizada for inferior a 4 ml/g da massa de sólido (m) e o pH da solução for superior a 5,2; este pH deve ser ajustado para  $(5,0 \pm 0,2)$ , e a agitação deve ser prolongada por mais quatro horas, fazendo-se controle e correção de pH de hora em hora.*

O item 5.6 e 5.7 devem ser agrupados por ambos tratarem do procedimento de agitação. Após as correções iniciais de pH durante o processo do item 5.5, a mistura deve ser agitada por um período de 24h. O pH final do ensaio deve ser ajustado para 5,0.

*Nota: Se a quantidade de ácido acético já utilizada for de 4,0 ml/g da massa de sólido (m), ou seja, o máximo permitido, o procedimento mencionado acima não deve ser realizado.*

*5.8 Terminada a agitação, adicionar uma quantidade “m1” de água deionizada calculada pela expressão (equação 7):*

$$m1 = 4m - m2$$

*Equação 7: Cálculo da adição de água deionizada*

*onde:*

*m1 = massa de água deionizada, em g;*

*m = massa da amostra submetida ao ensaio, em g;*

*m2 = massa do ácido acético 0,5N adicionado, em g;*

*Nota: Para fins desta Norma, as massas específicas da água deionizada e da solução de ácido acético 0,5N foram consideradas iguais a 1g/cm<sup>3</sup>.*

Esta nota e o item 5.8 poderiam ser suprimidos. Deve-se lembrar que o volume da solução lixiviante final deverá considerar o volume de solução empregada para correção do pH.

*5.9 Após a adição da água deionizada, a fase líquida da mistura deve ser separada da fase sólida de acordo com o procedimento descrito m 4.3.3.*

Suprimir a frase “após a adição de água deionizada”.

*5.10 Caso a amostra possuir duas fases, as fases líquidas obtidas segundo 4.3.3 e 5.9 devem ser misturadas e homogeneizadas. A solução obtida pó ambos processos constituem a solução “lixiviado”, o qual deve ser submetido à análise química para verificação da periculosidade do resíduo.*

Caso a amostra de resíduos possua duas fases, a fase líquida do resíduo deve ser misturada com o lixiviado e homogeneizada. Ambas as fases devem ser submetidas à análise química. Deve ser observado que no meio químico não é utilizado a normalidade e sim a molaridade.

5.11 Se o lixiviado possuir duas fases, a concentração de contaminantes será determinada em cada fase. A concentração final será obtida pela média ponderada (balanço de massa) dos valores obtidos em cada fase, pela seguinte fórmula (equação 8):

$$cf = \frac{(v1 * cf1) + (v2 * cf2)}{v1 + v2}$$

*Equação 8: Cálculo da média ponderada*

onde:

v1 = volume da fase 1 em l;

v2 = volume da fase 2 em l;

cf1 = concentração do contaminante na fase 1, em mg/l

cf2 = concentração do contaminante na fase 2, em mg/l

Se após a homogeneização o lixiviado possuir duas fases, a concentração de contaminantes será determinada em cada fase. A concentração final será obtida pela média ponderada (balanço de massa) dos valores obtidos em cada fase. A concentração dos elementos lixiviados deverá ser expressa em mg/kg (carga), para que possa ser expressa o potencial poluidor da amostra submetida ao ensaio. A carga deve ser calculada através da equação 9, presente também no cap. 4 item 4.1:

$$[ ]_{mg/kg} = \frac{[ ]_{(mg/L)} * Vol.M.L(L)}{MA(kg)}$$

*Equação 9: Cálculo do potencial poluidor*

O volume de lixiviado deve considerar o volume da solução lixiviante inicial + volume de solução para correção de pH.

5.11 Os métodos de análise a serem empregados para determinação dos componentes do lixiviado estão contidos na AWWA-APHA-WPCI ou USEPA TEST METHODS FOR EVALUTING SOLID WASTE, PHISICAL/CHEMICAL SW 846.

Nota: Para melhor avaliação dos resultados do ensaio, recomenda-se que sejam determinados no resíduo bruto os mesmos parâmetros determinados no lixiviado.

## 6. Interpretação dos dados

6.1. Os resultados e eventuais comentários dos ensaios e análises devem constar de um laudo ou relatório emitido pelo laboratório, com as seguintes informações:

*Teor de sólidos suspensos (Ss), em percentagem;*

*pH medido (ver 5.4) antes da adição do ácido;*

*pH final;*

*Quantidade total de ácido utilizada, em mL;*

*Tempo total de lixiviação;*

*Volume de líquido obtido em 5.10.*

*6.2. Para efeito de classificação de resíduo compare o dado obtido com aqueles constantes do Anexo G - Listagem nº7 da NBR 10.004 - Resíduos Sólidos - Classificação.*

*6.3. Se o teste for para determinação de cromo então:*

*Se o pH inicial for inferior a 7, determinar no lixiviado a concentração de cromo hexavalente e comparar o resultado com o valor referente a cromo total constante no Anexo G- Listagem nº7 da NBR 10.004 - Resíduos Sólidos - Classificação.*

*Se o pH inicial for superior a 7 e o final também, determinar no lixiviado a concentração de cromo hexavalente e proceder conforme alínea “a”;*

*Se o pH inicial for superior a 7 e o final for inferior, determinar no lixiviado a concentração de cromo total e proceder conforme alínea “a”.*

Os itens 5.8 ao 6.2 referem-se as metodologias para determinação de componentes do lixiviado e sobre a emissão dos laudos de laboratório. Estes itens devem permanecer inalterados.

## *7. Controle de qualidade*

*7.1. Deve ser estabelecido um programa para avaliar a qualidade do ensaio.*

*7.2. Para cada amostra deve ser realizada uma prova em branco para verificar se não há contaminação.*

Esta norma não se aplica a resíduos que contenham orgânicos voláteis e resíduos contendo materiais oleosos. Ela é aplicável para classificação dos resíduos quando estes não se enquadram na classificação sugerida pela Norma NBR 10.004 - Resíduos Sólidos - Classificação.

Dessa forma, o que se sugere para o procedimento brasileiro é: tempo de 24h, modo de agitação rotacional, granulometria de 9,5mm, pH corrigido para 5, volume do lixiviante de 2,0L, frasco de 2,0L (+ 20% de volume livre com relação de 2:1 (altura:base)) e velocidade de 30rpm. A expressão dos resultados deverá ser feita em mg/kg de resíduo, o que representa o potencial liberável de um resíduo conforme cap. 4 item 4.1.

A figura apresenta uma sugestão de procedimento de lixiviação para a norma brasileira.

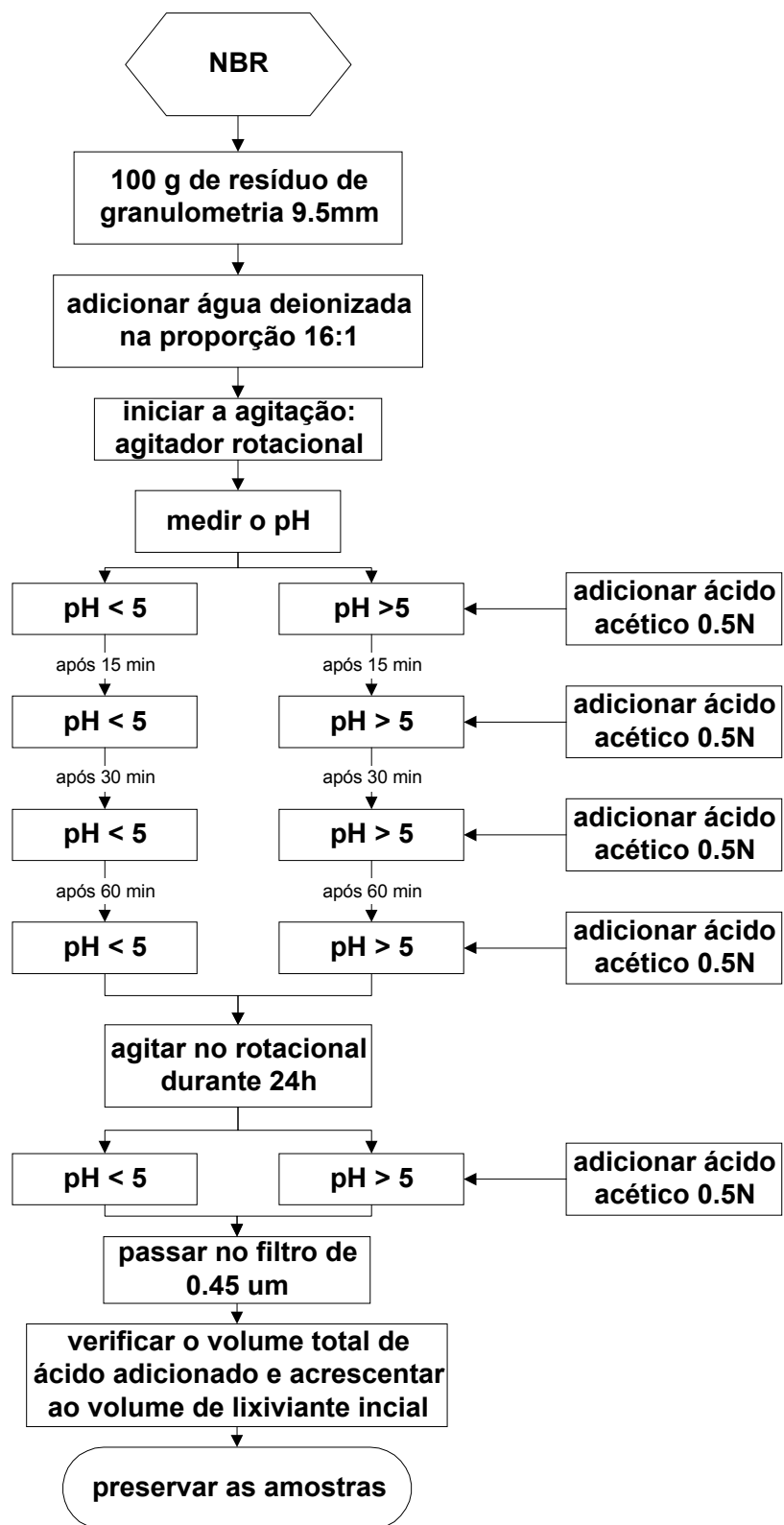


Figura 40: Fluxograma do procedimento de lixiviação proposto



A listagem dos limites que devem ser obedecidos para classificar os resíduos devem estar contidas como anexos desta norma.

## 6 CONCLUSÃO GERAL E RECOMENDAÇÕES

### 6.1 Conclusão geral

Esta pesquisa se inscreve em uma perspectiva de avaliação de riscos ambientais inerentes a resíduos sólidos e solidificados. O seu objetivo foi avaliar de forma comparativa 4 testes de lixiviação de resíduos sólidos e contribuir para tornar o atual protocolo nacional mais fácil de implementar e interpretar, na avaliação dos impactos potenciais oferecido por resíduos sólidos e solidificados.

Os resultados de lixiviação dos diversos protocolos estão dentro das previsões. Os testes realizados em condições mais agressivas (pH, forma de agitação, velocidade, etc.) permitem uma maior solubilização dos elementos de controle, na seguinte ordem :

ASTM > TCLP > NBR > AFNOR

A respeito destes ensaios destaca-se ainda :

- As dificuldades de execução dos testes, considerando a preparação da amostra e condução, são semelhantes. Porém, a norma brasileira apresenta controles intermediários de pH e adição final de água deionizada, além de não especificar certos parâmetros de operação (velocidade de agitação, volume do frasco, etc.);
- A norma brasileira é falha quando se trata de resíduos contendo orgânicos voláteis. Através do teste não há como coletar amostras para este tipo de análise.
- A norma francesa apesar de simples emprego há necessidade de extrações sucessivas para obtenção de resultados significativos.
- Os resultados dos ensaios alterando-se os parâmetros provaram a influência destes nos ensaios de lixiviação. Nesta pesquisa não foi estudado o parâmetro temperatura.
- A influência do modo de agitação, conforme este estudo, mostrou-se bastante significativa, podendo assim, substituir o modo jar-test pelo modo rotacional ou até mesmo a agitação linear.
- Constatou-se a falta de hegemonia entre os testes de lixiviação, onde cada teste possui um objetivo diferenciado, dificultando a comparação.

Particularmente com relação à atual norma NBR 10005 da ABNT, é sugerido algumas adaptações de modo a torná-la mais consistente, garantindo solubilizar elementos químicos e reproduzir resultados. As principais condições de ensaio recomendadas seriam :

- Aplicação : resíduos sólidos ou solidificados
- Volume do frasco : 2 litros + 20% de volume livre, com relação 2:1 (altura:base)
- Volume do lixiviante : 1,6 litros (+ volume de correção de pH)
- Relação sólido-líquido inicial : 1:16. Ressalta-se que esta relação pode diminuir ao longo do ensaio visto a possibilidade adição de reagentes para correção do pH.
- Tempo total : 24h
- Modo de agitação : rotacional a 30rpm
- Granulometria : 9,5mm
- pH : 5 (início e fim do processo)
- Expressão dos resultados : em mg/kg de resíduo, o que representa o potencial liberável de um resíduo.

A definição dos objetivos de um teste de lixiviação é um fator importante para especificar as condições de ensaio. Se for para um controle de conformidade ou definição de referência, o que um protocolo laboratorial deve perseguir é um padrão, não necessariamente representativo de uma realidade de campo. Neste caso, a maior discussão deverá recair sobre quais as bases de comparação (limites máximos de solubilidade) a partir do protocolo adotado. A busca de tal padrão deve garantir que haja solubilização de espécies químicas presentes e que seja de fácil execução e reprodutibilidade.

Finalmente, esta conclusão é fundamentada em uma análise global dos resultados obtidos para um número restrito de elementos químicos. Fenômenos particulares, como por exemplo, a menor solubilização em granulometria de 4,0mm do que em 9,5mm e a relação com volume de solução, necessitam ainda uma melhor averiguação. Seria interessante uma reflexão mais aprofundada sobre os resultados obtidos, visando explicar o conjunto dos fenômenos.

## **6.2 Recomendações**

A principal recomendação deste trabalho para pesquisas futuras consiste em levantar subsídios para a definição de limites de solubilidade (potencial de lixiviação) de resíduos a fim de classificá-los.

Além do mais, considerando a vasta quantidade de testes, e a diversidade materiais e resíduos novos que são gerados diariamente, outros estudos poderão ser realizados, como:

- Aplicação destes testes de lixiviação a resíduos contendo materiais orgânicos;
- Aplicação do procedimento da NBR em extrações sucessivas;
- Descrição dos mecanismos de retenção e de liberação de constituintes em uma matriz sólida;
- Inserção do teste de lixiviação em um protocolo mais amplo (a ser desenvolvido) de avaliação das condições de estabilização/solidificação de resíduos.

## 7 BIBLIOGRAFIA

### 7.1 Bibliografia Referenciada

ACADEMIE DES SCIENCES. **Contamination des sols par les éléments en traces: les risques et leur gestion.** Rapport n° 42. Lavoisier Tec&Doc, Paris, août 1998, 440p.

ARROIO, L. A., HIGA, O.P. **Teste de Lixiviação: descrição e análise de diferentes métodos.** Grupo SIDERBRÁS, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Lixiviação de Resíduos - procedimento: NBR 10.005.** Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALIZATION – AFNOR X 31-210 – **Essai de Lixiviation.** 1992

AMERICAN SOCIETY FROM TESTING AND MATERIALS - ASTM - **Standard Test Method for Shake Extraction of Mining Waste by the Synthetic Precipitation Leaching Procedure** - ASTM D 6234/98 (EUA). 1998

BAPTISTA, W.C. **Avaliação da Norma de Classificação de Resíduos Sólidos – NBR 10.004/87 da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT e o seu processo de Revisão.** Dissertação de Mestrado do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2001.

BLANCHARD, Claire. **Caractérisation de la Mobilisation Potentielle des Polluants Inorganiques dans les Sols Pollués.** Tese de Doutorado. Institut National Des Sciences Appliquées De Lyon ., INSA de Lyon, 2000.

CHANG, E.E., CHIANG, P.C., LU, P.H. KO, Y.W. Comparisons of metal leachability for various wastes by extraction and leaching methods. *Chemosphere* 45 (2001), p. 91-99.

CONNER, J. R. **Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes.** New York: Van Nostrand Reinhold., 1990.

CHAMIE, S. **Encapsulamento de resíduos de lamas galvânicas através da solidificação em matriz de cimento.** São Paulo, 1994. Dissertação Mestrado em Engenharia Hidráulica – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

GOBBEY, Anne. **Comparasion Experimentale de quatre procedures d'evaluation des dechets solidifies**. Dissertação de Mestrado. INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON, INSA de Lyon, 1992.

IMYIM, A. **Méthodologie d'évaluation environnementale des déchets stabilisés/solidifiés par liants hydrauliques** [On-line] Thèse : INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON, 2000 [27/09/2002], 490 p. Disponível na internet em: <<http://csidoc.insa-lyon.fr/these//2000/imyim/index.html>>

KOSSON, D., VAN DER SLOOT, H>, EIGHMY, T.T. **An approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues**. Journal of Hazardous Materials, 1996, 47: 43-75.

LEWIN, K. e col., **Leaching tests for assessment of contaminated land**. Interim NRA guindance. Almondsbury: National Rivers Authority, 1994. 39p.

MEANS, J. L. e col., **The application of solidification/stabilization to waste materials**. Boca Tanton: Lewis Publishers, 1995. 334p.

NEDER, L.de T.C. **Tratamento de Resíduos Industriais Perigosos: Tecnologia de Encapsulamento por complexos Argilominerais – CAMs**. São Paulo, 1998. Tese (Doutorado em XXXX) - Faculdade de Saúde Pública, Departamento de saúde Ambiental, Universidade de São Paulo.

OHLWEILER, O. A., **Química Analítica Quantitativa**. 3. ed., Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editoras S. A., 1985.

OLIVEIRA, T. V. da S. **Estudo de Testes de Lixiviação Aplicados aos Resíduos Perigosos Solidificados/Estabilizados com Cimento**. Dissertação de Mestrado do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2002.

POON, C.S.& CLARK, A.. I. &PERRY, R. & BARKER, A.. P. & BARNES, P., **Permeability study on the cement based solidification process for the disposal of hazardous waste**, cement and concrete research, volume 16, nº 2, 1986 *apud* CHAMIE, S. **Encapsulamento de resíduos de lamas galvânicas através da solidificação em matriz de cimento**. São Paulo, 1994. Dissertação de Mestrado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

ROCCA, A.C.C *et all*. **Resíduos Sólidos Industriais**. 2. ed. São Paulo: CETESB, 1993.

SOARES, S. R. **Conception et évaluation d'um système à base de connaissances pour l'élimination de déchets**. França. Institut Nacional des Sciences Aplliquées de Lyon. Tese de Doutorado. 1994.

U.S. EPA TEST METHODS FOR EVALUATING SOLID WASTE. **Toxicity Characteristic Leaching Procedure – TCLP: Método 1311. revision 0, 1992. 35p. Physical/ Chemical Methods SW-846.**

VAN DER SLOOT, H. A., HEASMAN, L., QUEVAUVILLER, Ph.; **Harmonization o Leaching/ Extraction Tests.** Amsterdam: Elsevier, 1997. 281p.

VERON, J. **Etude Bibliographique sur les lixiviats produits par la mise en decharge des dechets indutriels.** Ministère de L'Équipement, Du logement, de L'Aménagement du Territoire, et dès Transports . Collection Recherche Environnment n° 29, 1986.

## **7.2 Bibliografia Consultada**

ADASCA, W.S.; TRESOUTHICK, S.W.; WEST, P.B. **Solidification and stabilization of wastes using portland cement.** United States: Portland Cement Association, 1991.

ALFORQUE, M., **Synthetic Precipitation Leaching Procedure**, September 1996.

BATALHA, B. L., PARLATORE, A. C. **Controle de qualidade da água para consumo humano: bases conceituais e operacionais.** São Paulo: CETESB, 1997.

BENETTI, A., BIDONE, F. O meio ambiente e recursos hídricos. In: TUCCI, C. E. M. (org) **Hidrologia: ciência e aplicação.** Porto Alegre: Ed. da UFRGS; São Paulo: Ed da EDUSP : Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 1993. (Coleção de Recursos Hídricos).

BURRIEL MARTI, F.; et al. **Química Analítica Cualitativa.** 16 ed. Madri: Paraninfo, 1998. 1050p.

D. Deakin, L.J. West, D.I. Stewart, B.W.D. Yardley: **Leaching behaviour of a chromium smelter waste heap.** School of Earth Sciences, University of Leeds, Leeds LS2 9JT, UK.

DIET, Jean-Noël. **Stabilization/Solidification des déchets: perturbation de l'hydratation du ciment Portland par les substances contenues dans les boues d'hydroxydes métalliques.** Lyon, 1996.

HEBATPURIA, V.M., ARAFAT, H.Á., BISHOP, P.L., PINTO, N.G. **Leaching behavior of selected aromatics in cement-based solidification/stabilization under different leaching test.** Environmental Engineering Science, dec – 1999.

JANUSA, A. M., et. al.. **Efeito da temperatura de cura na lixiviabilidade do chumbo submetido à solidificação/estabilização com cimento.** Louisiana. Microchemical journal. n. 60, julho de 1998.

LA GREGA, M.D.; BUNCKINGHAM, P.L.; EVANS, J.C. **Hazardous Waste Management – Stabilization and Solidification**. Local da editora: McGraw-Hill International Editions, 1995. (Civil Engineering Series)

LANGE, L.C.; SCHWABE, W.K.; HILLS, C.D. A tecnologia da solidificação/estabilização aplicada ao tratamento de resíduos industriais. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 3 n.1, jan/mar 1998.

MARAGNO, C.F.L.A.; POVINELLI, J. Impregnação de matrizes confeccionadas com lodo ao cromo de curtumes e cimento utilizado resina poliuretânica à base de óleo de mamona. In: SEMINÁRIO NACIONAL SOBRE RESÍDUOS SÓLIDOS, 4, 2000, Recife. **Anais...** Recife: ABES, 2000.

PAREY, V. P. . **Relevância de parâmetros de qualidade das águas aplicados a águas correntes. Parte I: Características gerais, nutrientes, elementos-traço e substâncias nocivas inorgânicas, características biológicas**. Florianópolis: FATMA: GTZ, 1999.

PAULING, Linus. **Química Geral**. Califórnia, 1996.

**Protocole D'essai de lixiviation d'un dechet solide initialment massif ou genere par un procede de solidification**, avril 1992. editor, local, nº paginas

SIENKO, J. Michell,. PILANE. Robert A Química 2. ed. São Paulo: [s.n.] , 1968.

SING-TENIERE, C. **Etude des procédés de stabilisation/solidification (des déchets solides poreux) à base de liants hydrauliques ou de liants bitumineux**, Tese de Doutorado, L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON, França, 1998.



## **ANEXOS**